RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 giugno 1911.

F. D' Ovidio, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XX del Socio G. Ciamician e P. Silber.

Durante uno studio così esteso come quello a cui attendiamo da parecchi anni, è quasi inevitabile che si vadano accumulando nei libri di laboratorio osservazioni staccate senza un nesso comune, provenienti da esperienze lasciate e poi riprese o da quelle fatte in un certo indirizzo, che non ebbe sèguito. Di tali frammenti si compone la presente Nota.

Benzaldeide.

Alcuni anni fa (Nota XIII) [1] abbiamo studiato la composizione della resina che si forma per polimerizzazione della benzaldeide alla luce, ed abbiamo trovato che, insieme col trimero di Mascarelli, si produce segnatamente una sostanza resinosa, insolubile nell'etere petrolico, che ha la composizione di un tetramero. Nella purificazione della resina greggia mediante precipitazioni con etere petrolico dalla soluzione eterea, rimasero indietro in notevole quantità queste soluzioni etereo-petroliche, che furono abbandonate alla evaporazione spontanea. Si ebbe così un residuo in parte sciropposo, ma in parte solido e bianco. Trattando tutto il residuo con alcool metilico a freddo, si sciolse lo sciroppo, ma rimase indietro la parte solida. A caldo, anche que-

[1] Questi Rendiconti, vol. 18, I, pag. 271 (1909).

st'ultima passò in soluzione, ad eccezione di una piccola parte, che venne riconosciuta per il *trimero* di Mascarelli, dal punto di fusione 247°-248°. Concentrando la soluzione metilica si deposero delle masse bianche, apparentemente amorfe, che furono purificate dall'alcool metilico e poi dal benzolo. Il composto fonde a 144°-145° e si presenta in forma di aggregati microcristallini, di aspetto cretaceo. È insolubile nell'acqua: si scioglie invece a caldo nell'alcool metilico, etilico e nel benzolo: anche a freddo nell'etere e nell'etere acetico. Dalla soluzione alcoolica, l'acqua lo precipita in aghetti bianchi voluminosi.

Esso è un polimero della benzaldeide, e con nostra sorpresa, si dimostrò isomero del trimero di Mascarelli, che fonde a 247°-248°. Non si combina colla semicarbazide.

È probabile che i due trimeri della benzaldeide, dal punto di fusione 144°-145° e 247°-248°, appartengano allo stesso tipo e sieno forse isomeri geometrici.

Aldeide cinnamica.

Dopo una lunga esposizione di qualche anno, si ritrovò una massa resinosa, rossobruna e trasparente. Sciolta nell'etere e dibattuta con carbonato sodico, per togliervi l'acido cinnamico, ed in fine distillata con vapore per eliminare piccole tracce di aldeide inalterate, restò indietro una resina fragile e trasparente, che non si potè avere in forma cristallina. Venne purificata per ripetute precipitazioni della soluzione eterea con etere di petrolio. Il precipitato, quasi bianco, polverulento, venne seccato nel vuoto a 80°; fonde verso i 115°, rammollendo già a 103°. Ha la composizione dell'aldeide cinnamica, di cui è un polimero. In benzolo si ebbe un peso molecolare assai elevato, 1337; in acido acetico, da 523 a 606; ciò che starebbe fra le formole:

$$4\,C_9H_8O = 528 \quad e \quad 5\,C_9H_8O = 660\,.$$

La resina scolora rapidamente il permanganato in soluzione alcoolica. Probabilmente il nostro prodotto era un miscuglio; crediamo però che la condensazione avvenga, almeno in parte, per carbonio, rispettando i doppî legami, forse analogamente a quanto si verifica per il tetramero della benzaldeide [1].

Benzofenone e benzaldeide.

Già molti anni fa [2], ottenemmo, alla luce, da queste due sostanze, un prodotto di condensazione, dal punto di fusione 236°-237°, a cui attribuimmo allora con riserva la formola assai complessa $C_{41}H_{24}O_5$. Avendo avuto occa-

[1] loc. cit.

[2] Vedi la Nota V in questi Rendiconti, vol. 12, I, pag. 238 (1903).

sione di ripetere quella vecchia esperienza, possiamo ora correggere la formola.

Durante l'esposizione di 25 gr. di benzofenone in 58 gr. di benzaldeide (per sciogliere il primo) dal giugno al gennaio, la soluzione si era trasformata in una massa resinosa giallo-bruna, disseminata di cristalli bianchi. Trattando a freddo con acido acetico glaciale, questi ultimi restano indietro, mentre la resina si scioglie. La parte cristallina (6 gr.), lavata con carbonato sodico, venne fatta cristallizzare dall'etere acetico, da cui si separa in forma di aghetti bianchi e voluminosi, che fondono a 245°. Essi sono, naturalmente, insolubili nell'acqua, e, in genere poco solubili, nei solventi ordinarî; più facilmente li sciolgono a caldo l'etere acetico e l'acido acetico glaciale.

Le analisi condussero questa volta, con un prodotto evidentemente più puro, alla formola $C_{27}H_{22}O_3$, che corrisponderebbe ad un prodotto di addizione di due molecole di aldeide benzoica ed una di benzofenone:

$$2\,C_7H_6O + C_{13}H_{10}O = C_{27}H_{22}O_3\,.$$

Si potrebbe quasi pensare che questo composto avesse analogia coi trimeri della benzaldeide, in cui una delle tre molecole di questa fosse sostituita dal benzofenone.

La parte solubile nell'acido acetico, messa nell'acqua e distillata con vapore, dà un po' di benzaldeide e di benzofenone; il residuo è una resina giallo bruna, che non abbiamo studiato ulteriormente.

Benzofenone ed etere di Hantzsch.

Lasciando per un anno intero esposto alla luce un miscuglio di una soluzione benzolica di benzofenone e di etere diidrocollidindicarbonico (etere di Hantzsch), i cristalli di quest'ultimo si vanno a poco a poco sciogliendo in un liquido giallo. Dopo avere eliminato il solvente, si ebbe un residuo cristallino che venne estratto con etere petrolico: la parte che restò indisciolta, era costituita dal *benzopinacone*; l'estratto petrolico fu a sua volta recato a secco e ripreso con acido cloridrico diluito. La soluzione cloridrica, sbattuta con etere per liberarla della parte non basica, dette, per svaporamento, una massa raggiata cristallina, il cloridrato dell'*etere collidindicarbonico*, che venne riconosciuto mediante il picrato, dal punto di fusione 164°, ed al contegno del cloroaurato e del cloroplatinato. Da 5 gr. dell'etere di Hantzsch, se ne ebbero 2,2 del suddetto cloridrato.

Il benzofenone ossida lentamente alla luce l'etere diidrocollidindicarbonico, trasformandosi, come al solito, in pinacone.

Chinaldina ed acetone.

Questa esperienza si accosta a quelle note e bellissime di A. Benrath (1) che ottenne dalla chinolina e dalla chinaldina prodotti di addizione con l'aldeide benzoica.

L'acetone invece non reagisce alla luce con la prima, ma dà invece con la seconda un interessante prodotto di condensazione, di cui non abbiamo ancora terminato lo studio.

Alla luce rimase esposta per un anno intero una soluzione di parti uguali di chinaldina in acetone, 44 gr. in tutto. Il liquido, lievemente giallo, liberato dall'acetone a b. m. e dalla chinaldina per distillazione a vapore, lasciò un residuo, del peso di 9,2 gr. Questo può essere purificato facilmente dall'alcool e poi dal benzolo e si presenta in mammelloni formati da piccoli aghetti lievemente colorati in giallo, che fondono a 212°. L'analisi condusse alla formola $C_{23}H_{22}N_2$, che corrisponde ad un prodotto di condensazione formatosi da due molecole di chinaldina ed una di acetone con eliminazione d'acqua:

$$2\,C_{10}H_9N + C_3H_6O = H_2O + C_{23}H_{22}N_2.$$

Il composto è insolubile nell'acqua e nell'etere petrolico; gli altri ordinarî solventi lo sciolgono, e meglio degli altri il benzolo a caldo, da cui cristallizza per raffreddamento. In soluzione di alcool assoluto riduce il permanganato.

La sostanza è una base biacida, che ha un contegno singolare nella salificazione. Messa in contatto con l'acido cloridrico, essa si colora subito in rosso ranciato; ma, agitata con una bacchetta di vetro, si scioglie dando un liquido senza colore; se l'acido era concentrato, si separa il sale in aghetti bianchi. Portando a secco il liquido incoloro, si ha un residuo appena colorato in giallo, che a contatto dell'acqua diventa subito rosso ranciato, producendo una soluzione ugualmente colorata: per aggiunta di acido cloridrico fumante, il colore scompare. Questi fenomeni trovano la loro spiegazione nel fatto che i sali monoacidi della base sono colorati, mentre sono incolori quelli biacidi.

Il *bicloridrato*, $C_{23}H_{22}N_2 . 2\,HCl$, venne preparato facendo passare l'acido cloridrico gassoso nella soluzione della base in etere anidro. Da principio si produce un voluminoso precipitato giallo-ranciato, che per ulteriore passaggio del gas cloridrico diventa bianco. Venne raccolto e seccato nel vuoto sulla calce. Stando all'aria, tende a colorarsi perdendo acido cloridrico. Coll'acqua e coll'alcool si colora subito in rosso ranciato.

(1) Journal für practische Chemie, (2) vol. 73, pag. 384 (1906).

Il *monocloridrato*, $C_{23}H_{22}N_2 . HCl$, fu appunto ottenuto cristallizzando a caldo il sale incoloro dall'alcool assoluto. Si ottengono per raffreddamento mammelloni rosso ranciati, che, scaldati verso i 270°, sublimano senza fondere.

Il *cloroplatinato*, $C_{23}H_{22}N_2 . H_2PtCl_6$, è un sale biacido, che si ottiene trattando la soluzione cloridrica, incolora, della base, con acido cloroplatinico; dopo qualche tempo si separa un precipitato cristallino rosso-ranciato. Venne lavato brevemente con acqua e seccato sul cloruro di calcio.

Il *cloraurato* biacido è evidentemente quel precipitato che si ottiene dalla soluzione cloridrica, incolore, della base, con cloruro di oro; esso ha un delicato aspetto cristallino ed un colore giallo aureo: ma raccolto su filtro e lavato appena con acqua, si trasforma subito in una massa colorata intensamente in bruno, che si scioglie nell'acqua volgendo al violetto scuro. La massa bruna, seccata nel vuoto, dimostrò una composizione che si avvicina a quella del cloroaurato monoacido, $C_{23}H_{22}N_2 . HAuCl_3$.

Lo studio di questa interessante base sarà continuato.

Infine prendiamo da questa Nota l'occasione per ringraziare il laureando Fedro Pirani, per l'aiuto prestatoci in queste ricerche.

Matematica. — *Sopra i nuclei reiterati.* Nota del Corrispondente Giuseppe Lauricella.

È noto che, data una funzione $K(x, y)$ nel campo $\sigma = (a \leq x \leq b, a \leq y \leq b)$, dicesi nucleo reiterato di ordine n di $K(x, y)$ la funzione:

$$K_n(x, y) = \int_a^b K(x, \varrho) K_{n-1}(\varrho, y) d\varrho .$$

I nuclei reiterati hanno un ufficio molto importante nella teoria delle equazioni integrali: in particolare, di essi si è valso lo Schmidt [1] per dimostrare nel caso dei nuclei simmetrici l'esistenza degli *autovalori*, e delle corrispondenti *autofunzioni*.

Ora si può domandare: *data una funzione simmetrica* $H(x, y)$ *nel campo* σ, *e dato un numero intero e positivo* n, *può* $H(x, y)$ *considerarsi come nucleo reiterato di ordine* n? cioè, in termini più precisi: *esistono funzioni simmetriche* $K(x, y)$ *tali che*

$$K_n(x, y) = H(x, y) ? \tag{1}$$

Darò qui la condizione necessaria e sufficiente, cui deve soddisfare la funzione $H(x, y)$ per ogni valore di n, affinchè esista una funzione $K(x, y)$

[1] *Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen*, Matematische Annalen, LXIII.

soddisfacente all'equazione integrale (1), e darò ancora una espressione analitica di tutte le possibili soluzioni di tale equazione.

Una quistione analoga, benchè di indole assolutamente differente, si propone e risolve il prof. Volterra per il caso di integrali a limiti variabili, nei paragrafi 4 e 5 della sua Nota: *Contributo allo studio delle funzioni permutabili* (1).

Debbo aggiungere che per arrivare ai risultati menzionati, mi è necessario premettere alcuni teoremi sulle autofunzioni dei nuclei reiterati (§ 1), sugli sviluppi delle funzioni di due variabili indipendenti in serie di funzioni ortogonali (§ 2), e sugli sviluppi dei nuclei in serie delle corrispondenti coppie di funzioni ortogonali di Schmidt (§ 3), i quali teoremi formano, indipendentemente dal problema propostomi, un contributo alla teoria delle equazioni integrali ed alla teoria degli sviluppi in serie di funzioni ortogonali.

§ 1. — Teorema sulle autofunzioni e sugli autovalori dei nuclei reiterati.

Sappiamo che se $\varphi(x)$ è autofunzione del nucleo $K(x, y)$ corrispondente all'autovalore λ, ossia se si ha:

$$\varphi(x) = \lambda \int_a^b K(x, y)\, \varphi(y)\, dy ,$$

sarà $\varphi(x)$ autofunzione del nucleo $K_n(x, y)$ corrispondente all'autovalore λ^n per n numero intero e positivo qualsiasi. Aggiungiamo che, nel caso di n pari, se il nucleo $K(x, y)$, oltre all'autovalore λ, ammette l'altro $-\lambda$, corrispondente all'autofunzione $\varphi_1(x)$, sarà anche $\varphi_1(x)$ autofunzione di $K_n(x, y)$ corrispondente all'autovalore λ^n. Aggiungiamo ancora che $\varphi(x)$ e $\varphi_1(x)$ non possono essere identiche, perchè se fossero identiche, ossia se sussistessero le due equazioni

$$\varphi(x) = \lambda \int_a^b K(x, y)\, \varphi(y)\, dy \quad , \quad \varphi(x) = -\lambda \int_a^b K(x, y)\, \varphi(y)\, dy,$$

si avrebbe, in tutto il campo $\overline{ab}$,

$$\varphi(x) = 0 .$$

Avuto anzi riguardo al fatto che le funzioni $\varphi(x)$, $\varphi_1(x)$ sono determinate ciascuna a meno di un coefficiente costante arbitrario, si può dire che $\varphi(x)$ e $\varphi_1(x)$ devono essere linearmente indipendenti. Di qui risulta che se all'autovalore λ del nucleo $K(x, y)$ corrispondono j_1 autofunzioni linearmente

(1) Rendiconti Acc. dei Lincei, seduta del 5 marzo 1911.

indipendenti, e all'autovalore $-\lambda$ dello stesso nucleo corrispondono ν autofunzioni linearmente indipendenti, queste $j_1 + \nu$ autofunzioni saranno linearmente indipendenti tra di loro, e rappresenteranno quindi $j_1 + \nu$ autofunzioni linearmente indipendenti dal nucleo $K_n(x, y)$, corrispondenti all'autovalore λ^n; per cui il numero j_n delle autofunzioni linearmente indipendenti del nucleo $K_n(x, y)$, corrispondenti all'autovalore λ_n, dovrà soddisfare alla condizione:

$$j_n \geq j_1 + \nu . \tag{2}$$

Nel caso di n dispari, si avrà invece, come è chiaro,

$$j_n \geq j_1 . \tag{3}$$

È noto ancora, dalla teoria di Schmidt, che se $\varphi(x)$ è autofunzione del nucleo simmetrico $K_n(x, y)$ corrispondente all'autovalore c, per n dispari sarà $\varphi(x)$ autofunzione del nucleo simmetrico $K(x, y)$ corrispondente all'autovalore $\sqrt[n]{c}$, dove $\sqrt[n]{c}$ indica il valore aritmetico della radice n^{esima} di c; per n pari esistono invece due funzioni $\chi(x)$, $\psi(x)$, delle quali una almeno deve essere non identicamente nulla, tali che:

$$\varphi(x) = \chi(x) + \psi(x),$$

$$\chi(x) = \sqrt[n]{c} \int_a^b K(x, y)\, \chi(y)\, dy , \tag{4}$$

$$\psi(x) = -\sqrt[n]{c} \int_a^b K(x, y)\, \psi(y)\, dy . \tag{5}$$

In questo modo, per n dispari dovrà aversi:

$$j_n \leq j_1 ;$$

e quindi, avuto riguardo alla (3),

$$j_n = j_1 .$$

Nel caso di n pari, se $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \ldots$ sono le j_n autofunzioni linearmente indipendenti di $K_n(x, y)$, corrispondenti all'autovalore c, esisteranno j_n funzioni $\chi_1(x), \chi_2(x), \ldots$ soddisfacenti alla (4), e j_n funzioni $\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots$ soddisfacenti alla (5), alcune delle quali possono essere identicamente nulle, tali che:

$$\chi_r(x) + \psi_r(x) = \varphi_r(x) \qquad (r = 1, 2, \ldots j_n). \tag{6}$$

Le $2j_n$ funzioni $\chi_1(x), \chi_2(x), \ldots$; $\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots$ sono certamente autofunzioni del nucleo $K_n(x, y)$ corrispondenti all'autovalore c; sicchè tra di esse devono sussistere almeno j_n relazioni lineari omogenee a coefficienti

costanti. Osserviamo che, oltre a queste j_n relazioni, non può sussisterne alcuna altra della stessa natura; perchè altrimenti, in virtù delle (6), le $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$, ... non sarebbero linearmente indipendenti, contrariamente alla ipotesi fatta. Quindi j_n, e solo j_n delle funzioni $\chi_1(x)$, $\chi_2(x)$, ..., $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, ... sono linearmente indipendenti; e perciò sarà:

$$j_n \leq j_1 + \nu .$$

Questa e la (2) ci dànno:

$$j_n = j_1 + \nu .$$

Riassumendo, si ha il seguente teorema: *le autofunzioni linearmente indipendenti del nucleo simmetrico* $K_n(x, y)$ *corrispondenti all'autovalore* λ^n, *coincidono, nel caso di n dispari, con le autofunzioni linearmente indipendenti del nucleo simmetrico* $K(x, y)$, *corrispondenti all'autovalore* λ; *nel caso di n pari si possono fare coincidere con le autofunzioni linearmente indipendenti del nucleo simmetrico* $K(x, y)$, *corrispondenti ai due autovalori* λ *e* $-\lambda$ *insieme presi.*

§ 2. — Sviluppo delle funzioni di due variabili indipendenti in serie di funzioni ortogonali.

Sia:

$$U_1(x, y), U_2(x, y), \ldots \tag{7}$$

una serie infinita (numerabile) di funzioni ortogonali in un campo piano finito σ, di forma qualsiasi; siano cioè $U_1(x, y)$, $U_2(x, y)$, ... funzioni sommabili insieme ai loro quadrati e ai loro prodotti due a due, tali che si abbia:

$$\int_\sigma U_\mu(x, y)\, U_\nu(x, y)\, dx\, dy = \begin{cases} 1 & \text{per } \mu = \nu , \\ 0 & \text{per } \mu \neq \nu . \end{cases}$$

Sia ancora $K(x, y)$ una funzione del campo σ sommabile insieme al suo quadrato ed insieme al prodotto di essa funzione per una qualunque delle $U_i(x, y)$.

Posto:

$$a_i = \int_\sigma K(x, y)\, U_i(x, y)\, dx\, dy ,$$

si ha:

$$0 \leq \int_\sigma \left\{ K(x, y) - \sum_1^m{}_i a_i U_i(x, y) \right\}^2 dx\, dy = \int_\sigma \{K(x, y)\}^2 dx\, dy - \sum_1^m{}_i a_i^2 ,$$

da cui risulta che la serie $\sum_1^\infty{}_i\, a_i^2$ è convergente. Allora, posto:

$$f_p(x\,,\,y) = \sum_1^p{}_i\, a_i\, \mathrm{U}_i(x\,,\,y)\,,$$

si avrà che *la serie*

(8) $$f_1(x\,,\,y)\ ,\ f_2(x\,,\,y)\,,\ \ldots$$

è convergente in media nel campo σ. Infatti si ha:

$$\int_\sigma \{f_{p+q}(x\,,\,y) - f_p(x\,,\,y)\}^2\, dx\, dy =$$

$$= \int_\sigma \left\{ \sum_{p+1}^{p+q}{}_i\, a_i\, \mathrm{U}_i(x\,,\,y) \right\}^2 dx\, dy = \sum_{p+1}^{p+q}{}_i\, a_i^2\,.$$

Di guisa che, in virtù del teorema di Weyl (1), sarà possibile trarre (ed in infiniti modi) dalla serie (8) una serie parziale:

$$f_{n_1}(x\,,\,y)\,,\, f_{n_2}(x\,,\,y)\,,\ \ldots$$

la quale converga *uniformemente in generale* nel campo σ, verso una unica funzione $f(x\,,\,y)$ sommabile nel campo σ insieme (2) al suo quadrato e al prodotto di essa per una qualsiasi altra funzione $\varphi(x\,,\,y)$, pure sommabile insieme al suo quadrato nel campo σ. In particolare si avrà:

$$\int_\sigma f(x\,,\,y)\, \mathrm{U}_i(x\,,\,y)\, dx\, dy = \lim_{p=\infty} \int_\sigma f_{n_p}(x\,,\,y)\, \mathrm{U}_i(x\,,\,y)\, dx\, dy = \lim_{p=\infty} a_i = a_i\,;$$

e quindi si potrà scrivere, per qualunque valore dell'indice i:

$$\int_\sigma \{f(x\,,\,y) - \mathrm{K}(x\,,\,y)\}\, \mathrm{U}_i(x\,,\,y)\, dx\, dy = 0\,.$$

Da questa formola risulta, se la serie (7) è chiusa,

$$\mathrm{K}(x\,,\,y) = f(x\,,\,y)$$

in tutto il campo σ, eccettuati al più i punti di un insieme di misura nulla.

Se la serie (7) non è chiusa, indicando con $\theta_1(x\,,\,y)$, $\theta_2(x\,,\,y)\,,\ldots$ le soluzioni effettive comuni alle equazioni:

$$\int_\sigma \theta(x\,,\,y)\, \mathrm{U}_i(x\,,\,y)\, dx\, dy = 0\,, \qquad (i = 1\,,\,2\,,\,3\,,\ldots)$$

(1) Questo teorema (Mathematische Annalen, Bd. LXVII, 1909, pp. 225-245; vedi pure Michel Plancherel, *Contribution à l'étude de la représentation d'une fonction arbitraire...*, Rendiconti del Circolo Mat. di Palermo, t. XXX, 1910) vale senza modificazioni essenziali (nè nel contenuto, nè nella dimostrazione) per le funzioni di due o più variabili indipendenti.

(2) Cfr. Lauricella, *Sulla risoluzione dell'equazione integrale di 1ª specie*, § 3, pag. 533 (Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, seduta del 23 aprile 1911).

e supponendo che la funzione $K(x, y)$ soddisfaccia alle condizioni:

$$\int_\sigma K(x, y)\, \theta_j(x, y)\, dx\, dy = 0, \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots) \tag{9}$$

si avrà ancora, come è facile dimostrare [1],

$$K(x, y) = f(x, y)$$

in tutto il campo σ, eccettuati al più i punti di un insieme di misura nulla.

Osserviamo che si può scrivere:

$$f(x, y) = f_{n_1}(x, y) + \{f_{n_2}(x, y) - f_{n_1}(x, y)\} + \\ + \{f_{n_3}(x, y) - f_{n_1}(x, y)\} + \cdots,$$

ossia:

$$K(x, y) = \sum_1^{n_1}{}_\nu\, a_\nu\, U_\nu(x, y) + \sum_{n_1+1}^{n_2}{}_\nu\, a_\nu\, U_\nu(x, y) + \cdots \tag{10}$$

Osserviamo ancora che, per la validità della (10), le condizioni (9) sono anche necessarie.

Riepilogando, si ha il seguente teorema: *se la funzione* $K(x, y)$ *è sommabile nel campo* σ *insieme al suo quadrato, e se, nel caso in cui la serie* (7) *è non chiusa, soddisfa inoltre (come è necessario) alle condizioni* (9), *sarà sempre possibile, ed in infiniti modi, determinare una serie di numeri, interi positivi e crescenti indefinitamente,* $n_1, n_2, n_3, \ldots$, *in modo che si abbia la* (10) *e che la serie al secondo membro sia in tutto il campo* σ, *convergente uniformemente in generale.*

Come conseguenza del teorema di Weyl si ha ancora, indipendentemente dal teorema precedente, che *se in un campo* σ' *di misura non nulla, facente parte di* σ, *la serie* $\sum_1^\infty{}_\nu\, a_\nu U_\nu(x, y)$ *converge, avrà per somma nei punti di* σ' *la funzione* $K(x, y)$.

§ 3. — Sviluppo di un nucleo in serie delle corrispondenti autofunzioni.

Sia $K(x, y)$ una funzione sommabile insieme al suo quadrato nel campo $\sigma = (a \leq x \leq b\ ,\ a \leq y \leq b)$; e sia, conformemente alla teoria di Schmidt,

$$\varphi_1(x)\ ,\ \psi_1(y)\ ;\ \varphi_2(x)\ ,\ \psi_2(y)\ ;\ \ldots$$

la serie finita od infinita di coppie di funzioni ortogonali, e

$$\lambda_1\ ,\ \lambda_2\ ,\ \ldots$$

[1] Cfr. Lauricella, loc. cit., § 4; ed inoltre: *Sopra gli sviluppi in serie di funzioni ortogonali*, § 8, Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, t. XXIX, anno 1910.

la corrispondente serie di costanti positive, tali che:

$$\varphi_i(x) = \lambda_i \int_a^b K(x, \eta)\, \psi_i(\eta)\, d\eta,$$

$$\psi_i(y) = \lambda_i \int_a^b K(\xi, y)\, \varphi_i(\xi)\, d\xi$$

Posto:

$$U_i(x, y) = \varphi_i(x)\, \psi_i(y),$$

si avrà:

$$\int_a^b \int_a^b U_\mu(x, y)\, U_\nu(x, y)\, dx\, dy =$$

$$= \int_a^b \varphi_\mu(x)\, \varphi_\nu(x)\, dx \int_a^b \psi_\mu(y)\, \psi_\nu(y)\, dy = \begin{cases} 1 & \text{per } \mu = \nu, \\ 0 & \text{per } \mu \neq \nu; \end{cases}$$

e quindi, ponendo mente alla formola

$$a_i = \int_a^b \int_a^b K(x, y)\, U_i(x, y)\, dx\, dy = \frac{1}{\lambda_i},$$

risulterà, in virtù del teorema del § precedente, che *si può determinare, ed in infiniti modi, una serie di numeri interi positivi e crescenti indefinitamente,* $n_1, n_2, \ldots$, *tali che la serie*

$$(10)' \qquad \sum_1^{n_1}{}_\nu \frac{\varphi_\nu(x)\, \psi_\nu(y)}{\lambda_\nu} + \sum_{n_1+1}^{n_2}{}_\nu \frac{\varphi_\nu(x)\, \psi_\nu(y)}{\lambda_\nu} + \cdots$$

sia convergente uniformemente in generale verso una certa funzione, che indicheremo con $f(x, y)$, *nel campo* σ.

Fissato un valore di y, non si può asserire che la serie $(10)'$ sia convergente uniformemente in generale nel campo $a \leq x \leq b$. Però, in virtù della disuguaglianza

$$0 \leq \int_a^b \left\{ K(x, y) - \sum_1^m{}_\nu \frac{\varphi_\nu(x)\, \psi_\nu(y)}{\lambda_\nu} \right\}^2 dx =$$

$$= \int_a^b \{K(x, y)\}^2\, dx - \sum_1^m{}_\nu \left\{ \frac{\psi_\nu(y)}{\lambda_\nu} \right\}^2,$$

la serie

$$\sum_1^\infty{}_\nu \left\{ \frac{\psi_\nu(y)}{\lambda_\nu} \right\}^2,$$

numerica per il fissato valore di y, convergerà; e per ciò, la serie

$$f_1(x, y), f_2(x, y), \ldots.$$

per il fissato valore generico di y, sarà convergente in media nel campo $a \leq x \leq b$.

A *fortiori* sarà convergente in media la serie parziale:

$$f_{n_1}(x, y), f_{n_2}(x, y), \ldots \tag{11}$$

Quindi, in virtù del teorema di Weyl, potrà trarsi da questa serie una serie parziale:

$$f_{m_1}(x, y), f_{m_2}(x, y), \ldots, \tag{12}$$

la quale convergerà uniformemente in generale nel campo $a \leq x \leq b$ verso una funzione $\varphi(x, y)$; ed inoltre, supposto sempre fisso il valore di y, per tutti i valori di x per i quali la serie (11) converge, ossia per tutti i valori di x per i quali la funzione $f(x, y)$ è definita dalla serie (10)′, si avrà:

$$f(x, y) = \varphi(x, y).$$

Noi ci serviremo di questa formola per determinare la $f(x, y)$ in quei punti del campo $a \leq x \leq b$ nei quali eventualmente, mentre la $\varphi(x, y)$ è determinata dalla serie (12), la serie (10)′ non è convergente e perciò la $f(x, y)$ è indeterminata. In questo modo, per il fissato valore di y, si potrà scrivere per tutti i punti x del campo $\overline{ab}$, esclusi al più i punti di un insieme di misura nulla,

$$f(x, y) = \varphi(x \quad y) = \sum_{1}^{m_1}{}_{\nu} \frac{\varphi_\nu(x)\,\psi_\nu(y)}{\lambda_\nu} + \sum_{m_1+1}^{m_2}{}_{\nu} \frac{\varphi_\nu(x)\,\psi_\nu(y)}{\lambda_\nu} + \cdots$$

Si può osservare che la serie al secondo membro di questa formola, moltiplicata per una qualsiasi funzione sommabile insieme al suo quadrato ed insieme al prodotto di essa per tutte le $\varphi_\nu(x)$ nel campo $a \leq x \leq b$, è integrabile termine a termine rispetto ad x nel campo $\overline{ab}$.

Ciò premesso, si dimostra, ripetendo noti ragionamenti di Schmidt (1), che *si ha*:

$$\mathrm{K}(x, y) = f(x, y) = \sum_{1}^{n_1}{}_{\nu} \frac{\varphi_\nu(x)\,\psi_\nu(y)}{\lambda_\nu} + \sum_{n_1+1}^{n_2}{}_{\nu} \frac{\varphi_\nu(x)\,\psi_\nu(y)}{\lambda_\nu} + \cdots \tag{13}$$

in tutto il campo σ, *esclusi al più i punti di un insieme di misura superficiale nulla.*

Possiamo inoltre notare che, *se in un campo* σ', *di misura superficiale non nulla e facente parte di* σ, *la serie* $\sum_{1}^{\infty}{}_{\nu} \frac{\varphi_\nu(x)\,\psi_\nu(y)}{\lambda_\nu}$ *converge, si avrà nei punti di* σ':

$$\mathrm{K}(x, y) = \sum_{1}^{\infty}{}_{\nu} \frac{\varphi_\nu(x)\,\psi_\nu(y)}{\lambda_\nu}.$$

(1) Loc. cit., § 8, § 16.

Aggiungiamo ancora che, in virtù di un recente teorema di Egoroff [1], *la serie* $\sum_1^\infty{}_\nu \frac{\varphi_\nu(x)\,\psi_\nu(y)}{\lambda_\nu}$ *nel campo* σ', *nel quale per ipotesi è convergente, convergerà uniformemente in generale.*

Dal risultato contenuto nella formola (13), segue come corollario che: (α) *se due funzioni* $K(x,y)$, $K'(x,y)$ (*sommabili insieme coi loro quadrati nel campo* σ *e nel campo* $a \leq x \leq b$ *per ogni valore di* y, *nel campo* $a \leq y \leq b$ *per ogni valore di* x) *hanno le medesime coppie di funzioni ortogonali, corrispondenti alle medesime costanti, coincidono.*

Ciò premesso, sia $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ una serie di costanti, alcune delle quali (in numero finito) possono anche coincidere tra di loro, tale che la serie $\sum_1^\infty{}_\nu \frac{1}{\lambda_\nu^2}$ sia convergente. Alla serie $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ si faccia corrispondere una *qualsiasi* serie di coppie di funzioni ortogonali:

$$\varphi_1(x), \psi_1(y) \; ; \; \varphi_2(x), \psi_2(y) \; ; \ldots \tag{14}$$

In virtù del teorema di Weyl e di quanto precede, si ha che: (β) *si può determinare, ed in infiniti modi, indipendentemente dalle* (14), *una serie di numeri interi positivi e crescenti indefinitamente* $n_1, n_2, \ldots$, *in modo tale che la funzione* $f(x,y)$, *determinata dalla serie*

$$f(x,y) = \sum_1^{n_1}{}_\nu \frac{\varphi_\nu(x)\,\psi_\nu(y)}{\lambda_\nu} + \sum_{n_1+1}^{n_2}{}_\nu \frac{\varphi_\nu(x)\,\psi_\nu(y)}{\lambda_\nu} + \cdots$$

abbia per coppie di funzioni ortogonali la serie (14), *e per corrispondenti valori costanti le* $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ In virtù poi del precedente teorema di unicità (α), risulta che *la funzione* $f(x,y)$, *così determinata, è la sola funzione (sommabile insieme al suo quadrato nel campo* σ, *e nel campo* $a \leq x \leq b$ *per ogni valore di* y, *nel campo* $a \leq y \leq b$ *per ogni valore di* x) *la quale abbia per coppie di funzioni ortogonali quelle della serie* (14) *e per corrispondenti valori costanti le* $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$

§ 4. — Risoluzione dell'equazione integrale [1].

Data una funzione simmetrica $H(x,y)$, sommabile insieme al suo quadrato nel campo σ, tanto superficialmente quanto linearmente, siano $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ i suoi autovalori e

$$\varphi_1(x), \varphi_2(x), \ldots \tag{15}$$

[1] Comptes rendus, t. 152, n. 5, 30 janvier 1911.

le corrispondenti autofunzioni normalizzate. Supponiamo che esista una funzione simmetrica $K(x, y)$, sommabile insieme al suo quadrato superficialmente e linearmente nel campo σ, tale che:

$$K_n(x, y) = H(x, y). \tag{1}$$

In virtù del teorema al § 1, si ha che, se n è dispari, gli autovalori della funzione $K(x, y)$ saranno dati dalle serie $\sqrt[n]{\lambda_1}, \sqrt[n]{\lambda_2}, \ldots$ (intendendo per $\sqrt[n]{\lambda_i}$ la radice reale n^{esima} di λ_i), e la serie delle corrispondenti autofunzioni sarà la (15) stessa; se n è pari, le $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ dovranno essere tutte positive, e gli autovalori della funzione $K(x, y)$ dovranno essere quelli di una delle ∞^2 serie, corrispondenti alla scelta dei segni,

$$\pm\sqrt[n]{\lambda_1}, \pm\sqrt[n]{\lambda_2}, \ldots;$$

e quindi, in virtù della disuguaglianza di Bessel, si avrà che, tanto nel caso di n pari, quanto in quello di n dispari, la serie:

$$\sum_1^\infty{}_\nu \lambda_\nu^{-\frac{2}{n}} \tag{16}$$

dovrà essere convergente.

Viceversa, si supponga la (16) convergente. Allora, se n è dispari, in virtù del teorema (β), dovrà potersi determinare, dipendentemente solo dalla serie $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, una serie di numeri interi e positivi crescenti indefinitamente $n_1, n_2, \ldots$, tali che la serie

$$f(x, y) = \sum_1^{n_1}{}_\nu \frac{\varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)}{\sqrt[n]{\lambda_\nu}} + \sum_{n_1+1}^{n_2}{}_\nu \frac{\varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)}{\sqrt[n]{\lambda_\nu}} + \cdots \tag{17}$$

sia convergente uniformemente in generale nel campo σ, e che la $f(x, y)$, che essa rappresenta, abbia per autovalori le costanti $\sqrt[n]{\lambda_1}, \sqrt[n]{\lambda_2}, \ldots$ e per corrispondenti autofunzioni le $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \ldots$; quindi, in virtù del teorema al § 1, *la funzione* $f(x, y)$ *sarà una soluzione dell'equazione integrale* (1), *e*, in virtù del teorema (α), *sarà l'unica soluzione di tale equazione.*

Nel caso di n pari, indicate con

$$\varphi_{j_\nu+1}(x), \varphi_{j_\nu+2}(x), \ldots \varphi_{j_\nu+\mu}(x)$$

le μ autofunzioni linearmente indipendenti del nucleo $H(x, y)$, corrispondenti ai μ autovalori uguali a λ_ν, e indicati con

$$\begin{matrix} a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1\mu} \\ a_{21} & a_{22} & \ldots & a_{2\mu} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{\mu 1} & a_{\mu 2} & \ldots & a_{\mu\mu} \end{matrix}$$

gli elementi della più generale sostituzione ortogonale di ordine μ, ossia il più generale sistema di numeri a_{rs} tali che si abbia

$$\sum_\nu a_{\nu r} a_{\nu s} = \begin{cases} 1 \text{ per } r = s, \\ 0 \text{ per } r \neq s, \end{cases}$$

si ponga:

$$\psi_r(x) = \sum_1^\mu{}_\rho a_{r\rho} \varphi_{j_\nu+\rho}(x).$$

Le $\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots$ costituiranno un sistema di funzioni ortogonali; e, in virtù del teorema (β), si deve poter determinare, ed in infiniti modi, indipendentemente dalle $\psi_r(x)$, una serie di numeri interi positivi e crescenti indefinitamente $n_1, n_2, \ldots$, tali che la serie

$$(18) \qquad f(x,y) = \sum_1^{n_1}{}_\nu \frac{\psi_\nu(x)\,\psi_\nu(y)}{\pm\sqrt[n]{\lambda_\nu}} + \sum_{n_1+1}^{n_2}{}_\nu \frac{\psi_\nu(x)\,\psi_\nu(y)}{\pm\sqrt[n]{\lambda_\nu}} + \cdots$$

sia convergente uniformemente in generale nel solito campo σ e che abbia per autofunzioni le $\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots$, corrispondenti rispettivamente agli autovalori $\pm\sqrt[n]{\lambda_1}, \pm\sqrt[n]{\lambda_2}, \ldots$

In causa dei segni $\pm$ le possibili serie di autovalori sono ∞^2. Per ogni serie di possibili autovalori si hanno poi varî nuclei $f(x,y)$, corrispondenti ai varî sistemi delle a_{rs} che si possono considerare. È da osservare, però, che non tutte le $f(x,y)$ corrispondenti a due diversi sistemi di a_{rs} sono diverse. Così, ad esempio, nel caso in cui per sistema di autovalori si prende la serie $\sqrt[n]{\lambda_1}, \sqrt[n]{\lambda_2}, \ldots$ con i segni tutti positivi, si ha sempre, qualunque sia il sistema delle a_{rs}, un unico nucleo: infatti le autofunzioni corrispondenti ad uno stesso autovalore sono sempre una combinazione lineare delle $\varphi_j(x)$ corrispondenti; sicchè, in questo caso, tutte le $f(x,y)$, che per ipotesi hanno gli stessi autovalori tutti positivi, hanno ancora le medesime autofunzioni; e quindi, in virtù del teorema (α), coincidono. Il medesimo fatto si verifica allorchè si prende la serie degli autovalori $-\sqrt[n]{\lambda_1}, -\sqrt[n]{\lambda_2}, \ldots$ Lo stesso non si può ripetere però negli altri casi, nei quali alcuni autovalori si prendono positivi ed altri negativi; benchè anche qui in generale il numero delle funzioni $f(x,y)$ distinte è inferiore all'ordine di arbitrarietà dei coefficienti a_{rs}. Comunque, poichè tutti i nuclei $f(x,y)$, dati dalla formola (18), hanno per autofunzioni le $\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots$, i loro nuclei reiterati di ordine n, mentre hanno per autovalori le $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, avranno per autofunzioni corrispondenti le $\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots$; ed ancora, poichè le $\psi_i(x)$ corrispondenti ad un certo gruppo di valori λ_i uguali fra di loro, sono espressioni lineari ed omogenee, linearmente indipendenti, delle $\varphi_i(x)$ corrispondenti

allo stesso gruppo di autovalori λ_i uguali fra di loro, ne segue, in virtù del teorema di unicità (α), che tutti i nuclei reiterati di ordine n, dei nuclei dati dalla formola (18), coincideranno con $H(x, y)$. Per altro è evidente, in forza del teorema al § 1, che qualunque nucleo, avente per reiterato di ordine n la funzione $H(x, y)$, deve essere incluso nella formola (18), *la quale dà quindi, per n pari, tutte le possibili soluzioni dell'equazione integrale* (1).

Riepilogando, si ha: *condizione necessaria e sufficiente affinchè l'equazione integrale* (1) *ammetta una soluzione simmetrica, è che la serie* (16) *sia convergente; quando questa condizione è soddisfatta, se n è dispari, si avrà una sola soluzione rappresentata dalla formola* (17): *se n è pari, si avranno invece infinite soluzioni, contenute tutte nella formola* (18).

Chimica. — *La struttura degli azossicomposti* [1]. Nota del Corrisp. A. Angeli e di Luigi Alessandri.

Ancora qualche anno addietro, a proposito degli eteri isomeri della nitrosofenilidrossilammina e fenilnitrammina, venne posto in rilievo che queste due sostanze con tutta probabilità differiscono fra di loro per la diversa posizione che ha assunto l'atomo di ossigeno nell'etere metilico dell'idrato di diazobenzolo dal quale si possono immaginare derivati [2]:

$$C_6H_5 . N = N . (OCH_3) \qquad\qquad C_6H_5 . N = N . (OCH_3)$$
$$\qquad\qquad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

E siccome taluni attribuiscono all'acido diazobenzolico, ed altri anche alla nitrosofenildrossilammina, la struttura:

$$C_6H_5 . N - N . (OH)$$
$$\qquad\quad \diagdown O \diagup$$

si vede subito che tali composti stanno in rapporto molto prossimo con gli azossicomposti aromatici ai quali pure, in modo arbitrario e senza nessuna base sperimentale viene assegnata la formola:

$$C_6H_5 . N - N . C_6H_5$$
$$\qquad\quad \diagdown O \diagup$$

Nel caso dell'azossibenzolo, essendo la molecola perfettamente simmetrica,

[1] Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studî Superiori in Firenze.

[2] *Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs*, Stuttgart, 1908. pag. 18.

prescindendo da isomerie dovute a diversa configurazione, cui sono dovuti molto probabilmente i composti ottenuti da Reissert (1) per la facilità con cui vengono trasformati nei composti ordinarî anche per azione di piccole quantità di bromo, sarà sempre possibile una forma soltanto.

È evidente che per portare qualche luce in favore dell'una o dell'altra ipotesi, sarebbe necessario studiare gli azossicomposti misti, i quali dovrebbero esistere in una forma sola secondo lo schema usato, ovvero in due:

$$\begin{array}{l} R.N=N.R' \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad O \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} R.N=N.R' \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad O \end{array}$$

precisamente come nei casi prima considerati. Ma tutta la difficoltà risiede appunto nel fatto che gli azossicomposti misti sono sostanze difficilmente accessibili e poi perchè finora fu possibile ottenerli in una maniera soltanto, la quale in ogni caso condurrà di preferenza ad una sola delle forme possibili.

Il metodo di Bamberger, azione dei nitrosoderivati sulle corrispondenti idrossilammine, che si presta così bene ed è di indole così generale:

$$R.NO + R.NH.OH = H_2O + R.(N_2O).R$$

non si applica più quando sopra un dato nitrosoderivato si faccia reagire una idrossilammina contenente un radicale diverso; invece di ottenere l'azossicomposto misto si perviene al miscuglio dei due azossicomposti simmetrici, il quale fatto molto probabilmente è dovuto ad una precedente trasformazione che si potrà rappresentare con lo schema:

$$R.NO + R'.NH.OH \rightleftarrows R.NH.OH + R'.NO.$$

Per queste ragioni ancora lo scorso anno uno di noi (2) ha cercato di stabilire un nuovo metodo generale che permettesse di preparare nettamente queste sostanze per altra via, e che precisamente consiste nel far reagire l'acqua ossigenata sopra gli azocomposti; per azione di tale reattivo queste sostanze assumono a temperatura ordinaria un atomo di ossigeno e forniscono gli azossicomposti purissimi. Così l'azobenzolo dà quantitativamente l'azossibenzolo ordinario, senza traccia del prodotto descritta da Reissert. Ne segue perciò che per mezzo della nuova reazione anche gli azossicomposti misti sono diventati sostanze facilmente accessibili, giacchè gli azocomposti asimmetrici sono noti in grande numero.

Abbiamo perciò incominciato le nostre esperienze determinando se un azossicomposto misto ottenuto secondo l'antico metodo è identico ovvero no con quello che si può preparare per mezzo della nuova reazione.

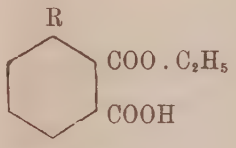
(1) Berliner Berichte, 42, pag. 1364.

(2) Questi Rendiconti (1910), vol. XIX, 1° sem., pag. 793.

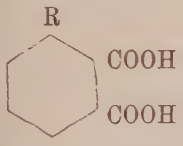
Se le sostanze contengono l'ossigeno a cavallo, come si è detto, ne era da aspettarsi uno solo; se invece differiscono fra di loro per avere l'atomo di ossigeno unito all'uno ovvero all'altro atomo di azoto, allora se ne potevano anche attendere due.

Che metodi diversi di preparazione possano condurre due sostanze isomere e non identiche, è noto da lungo tempo. Noi ci limiteremo ad accennare ad un esempio soltanto.

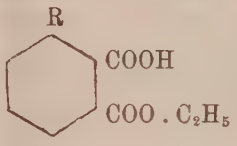
Supponiamo di avere ottenuto, per mezzo di una reazione, qualunque essa sia, l'etere di un acido ftalico della forma:



Saponificando l'etere si perverrà all'acido:



che eterificato nel solito modo, alcool in presenza di acido minerale forte, come ha insegnato Victor Meyer, non ci condurrà più all'etere dai cui siamo partiti, ma bensì all'isomero:



Le due reazioni quindi hanno condotto a due prodotti che differiscono uno dall'altro per la diversa posizione dell'etile. Come si vede, nel processo di formazione della sostanza *l'etile rimane*; nel processo di eterificazione invece *l'etile entra.*

Non era perciò da escludersi che un fatto analogo potesse anche verificarsi nel caso della formazione degli azossicomposti misti, seguendo due metodi diversi, ammettendo sempre che ben si intende che queste sostanze non contengano l'ossigeno a cavallo.

Infatti nella formazione degli azossicomposti per azione p. es. dell'alcoolato sui nitroderivati, si vede subito che *un atomo di ossigeno rimane*:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . NO_2 \\ C_6H_5 . NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\!\! N_2O .$$

nell'ossidazione invece degli azocomposti per mezzo dell'acqua ossigenata *un atomo di ossigeno entra*:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N_2 + O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_5H_6 \end{matrix}\!\!>\!N_2O.$$

Come si è detto prima, nel caso dell'azobenzolo si perviene all'azossibenzolo ordinario.

Per le nostre esperienze siamo partiti da uno dei più semplici e dei più facilmente accessibili degli azossibenzoli asimmetrici, fra i pochi che si conoscono, e precisamente il p-nitroazossibenzolo:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2$$

che preparammo seguendo le prescrizioni di Zinin (1); purissimo fondeva esattamente a 152° (Zinin 153°).

Si trattava ora di ottenere la stessa sostanza od un isomero per altra via. E perciò abbiamo incominciato dal preparare dapprima l'azocomposto misto:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . NO_2$$

seguendo il processo di A. von Baeyer, e che consiste nel far reagire i nitrosocomposti sopra le ammine. La condensazione del nitrosobenzolo con la p-nitroanilina si compie facilmente in soluzione acetica:

$$C_6H_5 . NO + H_2N . C_6H_4 . NO_2 = H_2O + C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . NO_2$$

e così si perviene al p-nitroazobenzolo, che ancora non si conosceva, e che si presenta in lamine rosse, che rassomigliano all'azobenzolo e che fondono a 135°.

Ottenuto così il composto di partenza, l'abbiamo successivamente trattato con acqua ossigenata in soluzione acetica, impiegando il peridrol di Merck. La reazione procede a temperatura ordinaria e conduce nettamente ad una sostanza che viene purificata prima da ligroina poi da benzolo. Il prodotto così ottenuto rassomiglia come era da aspettarsi a quello preparato da Zinin, ma d'altra parte presenta anche delle differenze. Fonde un poco più basso, 148° e non è da dubitarsi che non fosse perfettamente puro, perchè i numeri forniti dall'analisi coincidono quasi coi teorici. Il composto di Zinin è giallo chiaro, mentre il nostro è giallo aranciato; il nostro nei diversi solventi è meno solubile del primo; il prodotto di Zinin si separa sotto forma di aghi microscopici riuniti fra di loro in modo da costituire

(1) Annalen, 114, pag. 218.

delle foglie; il nostro invece si separa sempre in prismi grossi e dotati di vivo splendore.

Il miscuglio delle sostanze fonde a temperatura intermedia e ciò senza dubbio è dovuto allo spiccato isomorfismo che è da aspettarsi in due prodotti ai quali assegneremo le formole:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . NO_2 \qquad C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . NO_2$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \|$$
$$O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O$$

La trasposizione di Wallach (trasformazione negli ossiazocomposti isomeri) molto probabilmente ci darà mezzo di determinare in modo sicuro la loro struttura.

Tali formole che contengono un atomo di azoto pentavalente (1) come lo scorso anno venne accennato, stanno in buon accordo anche col nuovo modo di formazione di queste sostanze, e rassomiglia perfettamente a quello che conduce agli ossidi delle ammine terziarie:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N + H_2O_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NO + H_2O$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N + H_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 . N \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NO + H_2O.$$

Comunichiamo con tutto riserbo i risultati di queste esperienze ancora preliminari allo scopo di poter proseguire indisturbati le nostre ricerche nel prossimo anno accademico.

(1) In base agli studî da noi recentemente eseguiti sopra i così detti eteri N-fenilici delle ossime, queste formole spiegano bene anche le relazioni di isomorfismo scoperte da Bruni fra le due classi di sostanze.

Meccanica. — *Calcolo delle azioni dinamiche esercitate da correnti fluide sopra pareti rigide.* Nota II di TOMMASO BOGGIO, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

4. *Caso di più correnti.* — Il metodo esposto per ottenere la (8) è applicabile in casi molto più generali di quello considerato: ad esempio in quello in cui dall'infinito provengono diverse correnti libere, le quali subiscono eventuali deviazioni da parte di tubi (superficie rigide) che esse attraversano; alcune, o tutte queste correnti, possono pure investire altre pareti rigide, suddividendosi in correnti parziali, che proseguono poi fino all'infinito a valle.

Anche in questi casi generali è assai facile trovare la formula analoga alla (8), esprimente la risultante delle azioni dinamiche del sistema di correnti date, sul sistema delle superficie rigide che sono a contatto di esse.

Se nessuna delle superficie rigide si estende sino all'infinito, si ha:

$$\mathbf{R} = \Sigma_i \, Q_{1i} \, \mathbf{v}_{1i} - \Sigma_j \, Q_{2j} \, \mathbf{v}_{2j} \, ,$$

ove le Q_{1i}, $\mathbf{v}_{1i}$, Q_{2j}, $\mathbf{v}_{2j}$ rappresentano le portate e velocità asintotiche delle correnti fluide, rispettivamente a monte e a valle.

Poichè, in forza della (4), le densità asintotiche sono tutte eguali, anche le grandezze delle velocità asintotiche devono essere eguali, perciò la somma delle sezioni normali asintotiche Ω_{1i} delle correnti a monte del moto, deve essere eguale a quella delle sezioni normali asintotiche Ω_{2i} a valle.

FIG. 3.

In particolare, per una corrente libera liquida, di densità ϱ (costante), che incontra una superficie rigida, suddividendosi in due correnti parziali (come nella fig. 3), risulta:

(11) $$\mathbf{R} = Q_{11} \, \mathbf{v}_{11} - Q_{21} \, \mathbf{v}_{21} - Q_{22} \, \mathbf{v}_{22} \; (^1);$$

(1) Nel caso di due dimensioni, questa formula è pure stata ottenuta dal prof. Cisotti nel lavoro: *Sulla biforcazione di una vena liquida* (in corso di stampa in questi

ed inoltre. fra le sezioni normali asintotiche passa la relazione

$$\Omega_{11} = \Omega_{21} + \Omega_{22}. \tag{12}$$

La componente R_1 di $\mathbf{R}$ secondo una direzione a, risulta perciò espressa da:

$$R_1 = \varrho V_{11}^2(\Omega_{11}\cos\delta - \Omega_{21}\cos\delta_1 - \Omega_{22}\cos\delta_2), \tag{11'}$$

ove δ, δ_1, δ_2 sono gli angoli che i vettori v_{11}, v_{21}, v_{22} formano rispettivamente colla direzione a.

Se gli angoli δ_1, δ_2 sono eguali, si ha, ricordando la (12),

$$R_1 = \varrho\Omega_{11}V_{11}^2(\cos\delta - \cos\delta_1),$$

la quale concorda con quelle date dal Masoni (loc. cit., pag. 185) e dal Flamant (loc. cit., pag. 578) per il caso in cui una corrente investe una superficie piana.

Se $\delta = 0$, il valore di R_1 non è altro che la *spinta* subìta dall'ostacolo. In particolare, per una corrente che investe normalmente una superficie piana, sufficientemente ampia, in guisa che le due correnti parziali abbiano direzioni opposte (normali a quella della corrente unica), si ha $\delta_1 = \pi : 2$, e però la spinta ha per espressione:

$$R_1 = \varrho\Omega_{11}V_{11}^2;$$

questa formula — dice il Masoni (loc. cit., pag. 184) — è dovuta ad Eulero, ed è stata verificata sperimentalmente da Morosi, Savart, Bidone.

Se invece la corrente unica colpisce una superficie avente la forma segnata nella fig. 4 (che è quella di una paletta delle ruote *Pelton*), in modo

Fig. 4.

che il liquido sia obbligato a ritornare indietro, parallelamente alla direzione primitiva, si ha $\delta_1 = \pi$, onde, per la spinta:

$$R_1 = 2\varrho\Omega_{11}V_{11}^2;$$

in tal caso il valore di R_1 è massimo.

Rendiconti); egli mi ha pure gentilmente fatto sapere di aver stabilito tale formula, come pure quella già citata del Colonnetti, senza ricorrere alla teoria delle funzioni di variabile complessa, ma applicando un'immediata conseguenza del lemma di Green.

5. *Momento risultante.* — Calcoliamo ora il momento risultante **M**. rispetto ad un punto qualunque O (polo). delle azioni dinamiche esercitate dal fluido in moto, sulla parete σ del tubo (fig. 1).

Esso è espresso da:

$$\mathbf{M} = -\int_{\sigma} (p - p_0)\, \mathbf{N} \wedge (\mathrm{P} - 0)\, d\sigma.$$

Poichè sulle superficie libere λ si ha $p = p_0$, si può pure scrivere:

$$\mathbf{M} = -\int_{\sigma+\lambda+\Omega_1+\Omega_2} (p - p_0)\, \mathbf{N} \wedge (\mathrm{P} - 0)\, d\sigma + \\ + \int_{\Omega_1} (p - p_0)\, \mathbf{N} \wedge (\mathrm{P} - 0)\, d\Omega_1 + \int_{\Omega_2} (p - p_0)\, \mathbf{N} \wedge (\mathrm{P} - 0)\, d\Omega_2;$$

trasformiamo il primo integrale col teorema della rotazione [1], e semplifichiamo i due ultimi integrali; si ha così:

$$\mathbf{M} = \int_{S} \mathrm{rot}\, [(p - p_0)\, (\mathrm{P} - 0)]\, dS + \\ + (p_1 - p_0)\, \frac{\mathbf{V}_1}{V_1} \wedge \int_{\Omega_1} (\mathrm{P} - 0)\, d\Omega_1 - (p_2 - p_0)\, \frac{\mathbf{V}_2}{V_2} \wedge \int_{\Omega_2} (\mathrm{P} - 0)\, d\Omega_2.$$

Occupiamoci anzitutto del calcolo di

$$\mathbf{v}_1 \wedge \int_{\Omega_1} (\mathrm{P} - 0)\, d\Omega_1;$$

conduciamo pel polo O il piano normale al cilindro asintotico della corrente a monte del moto, e diciamo Ω_0 la sua sezione col cilindro, e P_1 la sua intersezione colla parallela alle generatrici del cilindro condotta per P: allora si ha:

$$\mathbf{v}_1 \wedge (\mathrm{P} - 0) = \mathbf{v}_1 \wedge (\mathrm{P}_1 - 0),$$

perchè i vettori $\mathrm{P} - \mathrm{P}_1$ e $\mathbf{v}_1$ sono paralleli. Ne segue:

$$(13) \qquad \mathbf{v}_1 \wedge \int_{\Omega_1} (\mathrm{P} - 0)\, d\Omega_1 = \mathbf{v}_1 \wedge \int_{\Omega_0} (\mathrm{P}_1 - 0)\, d\Omega_0 = \Omega_0 \mathbf{v}_1 \wedge (\mathrm{G}_1 - 0),$$

ove G_1 indica il baricentro della sezione Ω_0, o, se si vuole, la projezione (ortogonale) del polo O sull'*asse* del cilindro asintotico considerato. Nell'ul-

[1] Cfr. i già citati *Eléments de calcul vectoriel*, pag. 105.

timo membro si può poi sostituire Ω_1 ad Ω_2, perchè queste due sezioni sono congruenti.

Analogamente, indicando con G_2 la projezione del polo O sull'asse del cilindro asintotico della vena a valle del moto, si ha:

$$\mathbf{v}_2 \wedge \int_{\Omega_2} (\mathrm{P} - \mathrm{O})\, d\Omega_2 = \Omega_2 \mathbf{v}_2 \wedge (\mathrm{G}_2 - \mathrm{O}). \tag{13'}$$

Sostituendo le (13), (13') nell'espressione di $\mathbf{M}$, e sviluppando il primo termine, risulta:

$$\mathbf{M} = \int_\sigma \operatorname{grad} p\, (\mathrm{P} - \mathrm{O})\, dS + (p_1 - p_2)\, \Omega_1 \frac{\mathbf{V}_1}{V_1} \wedge (\mathrm{G}_1 - \mathrm{O}) - (p_2 - p_0)\, \Omega_2 \frac{\mathbf{V}_2}{V_2} \wedge (\mathrm{G}_2 - \mathrm{O}). \tag{14}$$

Giova osservare, come già abbiamo fatto per la (5), che se il tubo σ non si estende indefinitamente, gli ultimi due termini della (14) spariscono in virtù delle (6); se invece il tubo si estende indefinitamente soltanto a monte del moto, sussistono le (6') e perciò sparisce solo l'ultimo termine. Se poi il tubo si estende indefinitamente così a monte che a valle, non ha luogo alcuna riduzione nella (14).

Ciò premesso, trasformiamo il primo termine della (14). Dalla (3) segue:

$$\int_\sigma \operatorname{grad} p\, (\mathrm{P} - \mathrm{O})\, dS = -\int_\sigma \left(\frac{d\mathbf{v}}{d\mathrm{P}} \varrho \mathbf{v}\right) \wedge (\mathrm{P} - \mathrm{O})\, dS;$$

ora il secondo membro può essere trasformato per mezzo della formula seguente che si deduce facilmente dalla (1) ponendo $\mathbf{v} \wedge (\mathrm{P} - \mathrm{O})$ al posto di $\mathbf{v}$:

$$\int_\sigma \left(\frac{d\mathbf{v}}{d\mathrm{P}} \mathbf{u}\right) \wedge (\mathrm{P} - \mathrm{O})\, dS = -\int_\sigma (\mathbf{u} \times \mathbf{N}) \wedge \mathbf{v} \wedge (\mathrm{P} - \mathrm{O})\, d\sigma - \int_\sigma \mathbf{v} \wedge (\mathrm{P} - \mathrm{O}) \operatorname{div} \mathbf{u}\, dS - \int_\sigma \mathbf{v} \wedge \mathbf{u}\, dS \ (^1),$$

e si ottiene così, ricordando anche la (2):

$$\int_\sigma \operatorname{grad} p \wedge (\mathrm{P} - \mathrm{O})\, dS = \int_{\sigma + \lambda + \Omega_1 + \Omega_2} (\mathbf{v} \times \mathbf{N})\, \varrho \mathbf{v} \wedge (\mathrm{P} - \mathrm{O})\, d\sigma;$$

ma nei punti di $\sigma - \lambda$ la velocità è tangenziale, perciò:

$$\int_\sigma \operatorname{grad} p \wedge (\mathrm{P} - \mathrm{O})\, dS = \int_{\Omega_2 - \Omega_1} (\mathbf{v} \times \mathbf{N})\, \varrho \mathbf{v} \wedge (\mathrm{P} - \mathrm{O})\, d\sigma.$$

(1) Cfr. la mia Nota, già citata, dell'Istituto Veneto.

ovvero, ricordando le (13), (13'):

$$\int_s \text{grad } p \,(P - O)\, dS = \varrho_2 V_2 \Omega_1 \mathbf{v}_1 \wedge (G_1 - O) - \varrho_2 V_2 \Omega_2 \mathbf{v}_2 \,(G_2 - O).$$

Sostituendo nella (14'), e tenendo conto delle (7), si ottiene infine:

$$(15)\quad \mathbf{M} = Q[\mathbf{v}_1 \wedge (G_1 - O) - \mathbf{v}_2 \wedge (G_2 - O)] + \\ + (p_1 - p_0)\,\Omega_1 \frac{\mathbf{v}_1}{V_1} \wedge (G_1 - O) - (p_2 - p_0)\,\Omega_2 \frac{\mathbf{v}_2}{V_2} \wedge (G_2 - O).$$

Questa formula mostra che il vettore **M** dipende, al pari di **R**, solo da elementi asintotici del moto (e dal polo O).

I vettori $\mathbf{v}_1 \wedge (G_1 - O)$, $\mathbf{v}_2 \wedge (G_2 - O)$ non sono evidentemente altro che i momenti, rispetto al polo O di due forze aventi per vettori $\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$ e per linee d'azione gli assi dei due cilindri asintotici.

6. *Casi particolari.* — Se il tubo σ non si estende indefinitamente, la (15) si riduce a:

$$(15')\qquad \mathbf{M} = Q[\mathbf{v}_1 \wedge (G_1 - O) - \mathbf{v}_2 \wedge (G_2 - O)].$$

Questa formula concorda con quella data dallo Zeuner (loc. cit., pag. 89) per tubi ad asse piano: però nella formula dello Zeuner i simboli $\mathbf{v}_1$, G_1, $\mathbf{v}_2$, G_2 indicano elementi relativi alle sezioni d'entrata e d'uscita del tubo (e non elementi asintotici).

La formula precedente — dice lo Zeuner (loc. cit., pag. 90) — *joue un rôle capital dans la théorie des turbines.*

Se gli assi dei due cilindri asintotici giacciono in uno stesso piano τ e si sceglie il polo O su τ, il momento **M** tende a far rotare il tubo intorno ad una retta normale al piano τ e con una forza di intensità proporzionale alla somma o alla differenza delle distanze di O dai due assi.

Se poi la forma del tubo σ è tale che gli assi dei due cilindri asintotici siano paralleli, si ha $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2$, perciò la (15') si riduce ad

$$\mathbf{M} = Q\mathbf{v}_1 \wedge (G_1 - G_2),$$

quindi il momento è costante rispetto a qualsivoglia polo. Esso tende a far rotare il tubo intorno ad una retta normale al piano dei due assi e con una forza di intensità proporzionale alla loro distanza. Quanto alla risultante **R**, abbiamo già osservato che essa è nulla.

Se il tubo σ si estende indefinitamente a monte, nella (15) sparisce l'ultimo termine, ed effettuando poi trasformazioni analoghe a quelle fatte

per ottenere la (10), si trova, nel caso di un liquido di densità σ:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2}\rho\Omega_2 V_2^2\left[\left(\frac{\Omega_1}{\Omega_2}+\frac{\Omega_2}{\Omega_1}\right)\frac{\mathbf{v}_1}{V_2}\wedge(G_1-O)-2\frac{\mathbf{v}_2}{V_2}\wedge(G_2-O)\right].$$

7. *Caso di più correnti.* — Il metodo esposto nel n. 5 può essere applicato al calcolo del momento risultante delle azioni esercitate da più correnti sopra pareti rigide; supponendo ad es. che queste ultime non si estendano sino all'infinito, si ottiene:

$$\mathbf{M} = \Sigma_i\, Q_{1i}\,\mathbf{v}_{1i}\wedge(G_{1i}-O) - \Sigma_j\, Q_{2j}\,\mathbf{v}_{2j}\wedge(G_{2j}-O),$$

ove le notazioni hanno lo stesso significato che nel n. 4, e G_{1i}, G_{2j} indicano le projezioni del polo O sugli assi dei cilindri asintotici delle varie correnti.

Nel caso particolare della fig. 3, si avrebbe perciò:

$$\mathbf{M} = Q_{11}\,\mathbf{v}_{11}\wedge(G_{11}-O) - Q_{21}\,\mathbf{v}_{21}\wedge(G_{21}-O) - Q_{22}\,\mathbf{v}_{22}\wedge(G_{22}-O).$$

8. *Moto non permanente.* — Il metodo del n. 2 può essere applicato al calcolo della risultante delle azioni esercitate dal fluido sul tubo σ, anche nell'ipotesi che il moto non sia stazionario, e che sul fluido agiscano forze di massa, come ora vogliamo mostrare brevemente.

Nel caso di moti non permanenti, le (2) (3) debbono esser sostituite rispettivamente dalle:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\operatorname{div}(\rho\mathbf{v})=0, \tag{16}$$

$$\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t}+\frac{d\mathbf{v}}{d\mathrm{P}}\,\mathbf{v}=\mathbf{F}-\frac{1}{\rho}\operatorname{grad}p, \tag{17}$$

ove $\mathbf{F}$ è il vettore delle forze di massa (riferite all'unità di massa).

Chiamiamo σ_1, σ_2 le sezioni (piane) estreme del tubo ed S lo spazio racchiuso dal tubo (fig. 5), il quale spazio risulta perciò limitato dal contorno $\sigma+\sigma_1+\sigma_2$.

Circa il tubo σ, supporremo che esso non si estenda indefinitamente, e che inoltre la velocità nei punti P dell'orifizio d'entrata σ_1 si possa sensibilmente ritenere indipendente da P, e che lo stesso accada per la velocità nei punti dell'orifizio d'uscita σ_2; chiameremo $\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$ queste due velocità, che supporremo inoltre normali rispettivamente a σ_1 e σ_2, e V_1, V_2 le loro grandezze.

Si ha poi, per la risultante:

$$\mathbf{R} = -\int_\sigma (p-p_0)\,\mathbf{N}\,d\sigma,$$

od ancora:

$$\mathbf{R} = -\int_{\sigma+\sigma_1+\sigma_2} (p - p_0)\,\mathbf{N}\,d\sigma + \int_{\sigma_1} (p - p_0)\,\mathbf{N}\,d\sigma_1 + \int_{\sigma_2} (p - p_0)\,\mathbf{N}\,d\sigma_2 .$$

cioè:

$$\mathbf{R} = \int_S \operatorname{grad} p\,dS + (p_1^m - p_0)\,\sigma_1 \frac{\mathbf{V}_1}{V_1} - (p_2^m - p_0)\,\sigma_2 \frac{\mathbf{V}_2}{V_2} .$$

ove p_1^m, p_2^m indicano la media delle pressioni rispettivamente nei punti di σ_1 e σ_2.

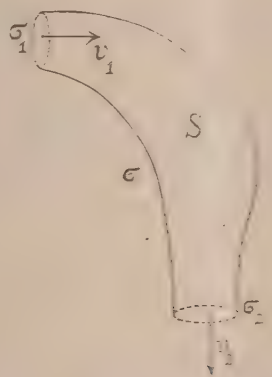


Fig. 5.

Trasformiamo l'integrale di grad p. Dalla (17) risulta:

$$\int_S \operatorname{grad} p\,dS = \int_S \varrho \mathbf{F}\,dS - \int_S \varrho \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t}\,dS - \int_S \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial P}(\varrho \mathbf{v})\,dS .$$

ovvero, applicando la (1) e ricordando la (16):

$$\int_S \operatorname{grad} p\,dS = \int_S \varrho \mathbf{F}\,dS - \int_S \varrho \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t}\,dS - \int_S \mathbf{v} \frac{\partial \varrho}{\partial t}\,dS + \\ + \int_{\sigma+\sigma_1+\sigma_2} (\mathbf{v} \times \mathbf{N})\,\varrho\,\mathbf{v}\,d\sigma .$$

che può ancora scriversi:

$$\int_S \operatorname{grad} p\,dS = \int_S \varrho \mathbf{F}\,dS - \frac{\partial}{\partial t} \int_S \varrho \mathbf{v}\,dS + Q(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) .$$

ove Q è la portata.

Sostituendo nell'espressione di $\mathbf{R}$, si ha:

$$\mathbf{R} = \int_S \varrho \mathbf{F}\, dS - \frac{\partial}{\partial t}\int_S \varrho \mathbf{v}\, dS + Q(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) + \\ + (p_1^m - p_0)\,\sigma_1 \frac{\mathbf{V}_1}{V_1} - (p_2^m - p_0)\,\sigma_2 \frac{\mathbf{V}_2}{V_2}.$$

Se le pressioni medie p_1^m, p_2^m non sono sensibilmente differente da p_0, si può ritenere:

$$\mathbf{R} = \int_S \varrho \mathbf{F}\, dS - \frac{\partial}{\partial t}\int_S \varrho \mathbf{v}\, dS + Q(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2). \tag{18}$$

Anche il Masoni (loc. cit., pag. 167) determina la risultante $\mathbf{R}$ nel caso del moto non permanente, ma la formula che egli ottiene non concorda colla (18), perchè mentre egli trova il primo e terzo termine della nostra (18), ottiene, invece del secondo termine, l'espressione completamente differente:

$$-\varrho \frac{\partial V_2}{\partial t}\sigma_2(G_2 - G_1),$$

ove G_1, G_2 indicano i baricentri delle sezioni σ_1, σ_2; e quest'espressione proviene dalle ipotesi non bene giustificate, introdotte dal Masoni nel corso dei suoi calcoli.

Si può analogamente calcolare il momento risultante $\mathbf{M}$, rispetto ad un punto qualunque O; supponendo ancor qui che le pressioni medie p_1^m, p_2^m non siano sensibilmente differenti da p_0, si trova:

$$\mathbf{M} = \int_S \varrho \mathbf{F} \wedge (P - O)\, dS - \frac{\partial}{\partial t}\int_S \varrho \mathbf{v} \wedge (P - O)\, dS + \\ + Q[\mathbf{v}_1 \wedge (G_1 - O) - \mathbf{v}_2 \wedge (G_2 - O)],$$

ove G_1, G_2 sono i baricentri delle sezioni σ_1, σ_2, riguardate come aree materiali di densità ϱ.

Meccanica. — *Alcune formole analoghe a quelle del Volterra nella teoria delle distorsioni elastiche.* Nota di Luigi Giuganino, presentata dal Corrispondente A. Garbasso.

1. In una Nota inserita nei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei (1), il Volterra ha dato una formola che esprime con quadrature le componenti dello spostamento di un solido elastico isotropo, quando siano conosciute le sei caratteristiche della deformazione, cioè le tre dilatazioni lineari ed i tre scorrimenti. E fondandosi sopra quella formola, egli faceva osservare che in un solido a connessione multipla tali caratteristiche possono essere funzioni monodrome delle coordinate (*deformazione regolare*), mentre le componenti dello spostamento sono polidrome: e ne deduceva notevoli proprietà dell'equilibrio elastico dei corpi a connessione multipla.

In questa Nota io stabilisco in modo molto semplice una formola analoga, in certo senso, a quella del Volterra, la quale esprime le componenti dello spostamento per mezzo delle componenti della rotazione elementare, e di tre funzioni armoniche determinate dalle condizioni al contorno: queste sei funzioni, che nei corpi semplicemente connessi sono necessariamente monodrome, nei solidi più volte connessi possono essere polidrome, senza che tali siano le componenti della deformazione.

Si ottengono, per tal guisa, delle relazioni che generalizzano, ed estendono ai solidi elastici quelle che in meccanica razionale esprimono lo spostamento d'un solido rigido in funzione della rotazione e traslazione d'una terna mobile di assi.

2. Siano u, v, w le componenti dello spostamento in un punto qualsiasi del solido elastico, e siano

$$(1)\quad \theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\ ,\ P = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\ ,\ Q = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\ ,\ R = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}$$

la dilatazione cubica, e le doppie componenti della rotazione elementare: λ, μ indichino le costanti di Lamé.

(1) Rend. Accad. dei Lincei, serie 5ª, t. XIV e XV.

Abbiamo le identità

$$
\begin{aligned}
\Delta_2 u - \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} &= 0 \\
\Delta_2 v - \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} &= 0 \\
\Delta_2 w - \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} &= 0 \\
\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} &= 0 .
\end{aligned} \tag{2}
$$

Poichè le equazioni indefinite dell'equilibrio elastico si possono trasformare in guisa da eliminare le forze di massa, è lecito ammettere che esse siano della forma

$$
\begin{aligned}
\mu \Delta_2 u + (\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial x} &= 0 \\
\mu \Delta_2 v + (\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial y} &= 0 \\
\mu \Delta_2 w + (\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial z} &= 0 ,
\end{aligned} \tag{3}
$$

oppure

$$
\begin{aligned}
(\lambda + 2\mu) \frac{\partial \theta}{\partial x} - \mu \left(\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} \right) &= 0 \\
(\lambda + 2\mu) \frac{\partial \theta}{\partial y} - \mu \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} \right) &= 0 \\
(\lambda + 2\mu) \frac{\partial \theta}{\partial z} - \mu \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) &= 0 .
\end{aligned} \tag{3'}
$$

Dalle (3) ed (1) segue che θ, P, Q, R sono funzioni armoniche, e le identità (2) divengono

$$
\begin{aligned}
\Delta_2 [u - \tfrac{1}{2}(x\theta - yR + zQ)] &= 0 \\
\Delta_2 [v - \tfrac{1}{2}(y\theta - zP + xR)] &= 0 \\
\Delta_2 [w - \tfrac{1}{2}(z\theta - xQ + yP)] &= 0 .
\end{aligned}
$$

Indicando con L, M, N tre funzioni armoniche da determinare con le condizioni al contorno, si ha

$$
\begin{aligned}
u &= \tfrac{1}{2}(x\theta - yR + zQ) + L \\
v &= \tfrac{1}{2}(y\theta - zP + xR) + M \\
w &= \tfrac{1}{2}(z\theta - xQ + yP) + N .
\end{aligned} \tag{4}
$$

L'aggiunta di costanti arbitrarie alle funzioni L, M, N, P, Q, R equivale a dare al solido uno spostamento rigido: e le (4) sono appunto le formole analoghe a quelle che in meccanica esprimono lo spostamento di un solido rigido in funzione della traslazione e rotazione di una terna mobile di assi.

Sostituendo i valori (4) nelle (1) si hanno quattro equazioni differenziali del primo ordine (di cui tre sole indipendenti) fra le sei funzioni L, M, N, P, Q, R.

Siano $\overline{X}, \overline{Y}, \overline{Z}$ le componenti della pressione esterna sulla superficie che limita il solido elastico, e ν la normale interna: le equazioni al contorno sono

$$
\begin{aligned}
&\lambda\theta\frac{\partial x}{\partial \nu}+2\mu\frac{\partial u}{\partial \nu}+\mu\left(R\frac{\partial y}{\partial \nu}-Q\frac{\partial z}{\partial \nu}\right)+\overline{X}=0\\
&\lambda\theta\frac{\partial y}{\partial \nu}+2\mu\frac{\partial v}{\partial \nu}+\mu\left(P\frac{\partial z}{\partial \nu}-R\frac{\partial x}{\partial \nu}\right)+\overline{Y}=0\\
&\lambda\theta\frac{\partial z}{\partial \nu}+2\mu\frac{\partial w}{\partial \nu}+\mu\left(R\frac{\partial x}{\partial \nu}-P\frac{\partial y}{\partial \nu}\right)+\overline{Z}=0\,.
\end{aligned}
\tag{5}
$$

Sostituendo in queste equazioni i valori (4) si ottengono tre equazioni lineari in $\frac{\partial L}{\partial \nu}, \frac{\partial M}{\partial \nu}, \frac{\partial N}{\partial \nu}$ rispettivamente; e quando si conoscono θ, P, Q, R $\overline{X}, \overline{Y}, \overline{Z}$ in superficie la determinazione di u, v, w si può ricondurre senza altro ai problemi di Dirichlet e di Neumann. Anzi, le (4) e (5) permettono di determinare completamente u, v, w per mezzo di *sole funzioni armoniche*, quando siano dati i valori di $\overline{X}, \overline{Y}, \overline{Z}$ al contorno, come farò vedere in altra Nota.

3. Supponiamo che il solido sia doppiamente connesso intorno all'asse delle z, e non incontri questo asse. Tale sarebbe il caso di un toro rispetto al suo asse di rotazione, o di un cilindro ellittico cavo avente le generatrici disposte all'intorno e parallelamente all'asse delle z.

Allora per mezzo delle (4) si trovano facilmente infiniti spostamenti polidromi a deformazione regolare, in modo che siano soddisfatte le (3), e le *costanti dei tagli*, relative alle distorsioni del Volterra, abbiano dei valori prefissati: anzi tali spostamenti polidromi possono essere determinati in guisa che θ, P, Q, R siano indipendenti da z, ed L, M, N siano funzioni lineari di z.

Questi varî spostamenti sono equilibrati da differenti sistemi di pressioni superficiali, dati dalle (5), e diversi, in generale, da zero.

Per vederlo poniamo

$$x+iy=\varphi(e^{\beta+i\alpha}),$$

essendo φ una funzione monodroma (almeno entro il solido elastico) della variabile complessa $\beta + i\alpha$.

Imponiamoci dapprima che sia anche

$$P = Q = w = 0.$$

L'ultima (3') e l'ultima (2) sono soddisfatte identicamente: le due prime (3') indicano che μR è funzione armonica *coniugata* di $(\lambda + 2\mu)\,\theta$, e sono soddisfatte quando

$$(\lambda + 2\mu)\,\theta + i\mu R$$

è funzione della variabile complessa $x + iy$. Affinchè sieno soddisfatte tutte le (1) e (2) è necessario e sufficiente che sia

$$(6)\qquad \begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} &= -\frac{\lambda + 3\mu}{2\mu(\lambda + 2\mu)}\left[x\,\frac{\partial.(\lambda + 2\mu)\,\theta}{\partial x} - y\,\frac{\partial.\mu R}{\partial x}\right] \\ \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y} &= -\frac{\lambda + 3\mu}{2\mu(\lambda + 2\mu)}\left[y\,\frac{\partial.(\lambda + 2\mu)\,\theta}{\partial x} - x\,\frac{\partial.\mu R}{\partial x}\right]. \end{aligned}$$

Siano $L'.\,M'$ le funzioni armoniche coniugate di $L.\,M$: moltiplicando l'ultima (6) per i, e sommando con la prima (6) viene

$$\frac{d[L + iL' + i(M + iM')]}{d(x + iy)} + \frac{1 + 3\mu}{2\mu(\lambda + 2\mu)}\,(x + iy)\,\frac{g[(\lambda + 2\mu)\,\theta + i\mu R]}{d(x + iy)} = 0$$

od anche

$$(7)\qquad \frac{d[L + iL' + i(M + iM')]}{d(\beta + i\alpha)} + \frac{\lambda + 3\mu}{2\mu(\lambda + 2\mu)}\,\varphi(e^{\beta + i\alpha})\,\frac{d[(\lambda + 2\mu)\,\theta + i\mu R]}{d(\beta + i\alpha)} = 0.$$

Possiamo determinare in infiniti modi delle funzioni monodrome di $x + iy$, $L_0 + iL_0'$, $M_0 + iM_0'$, $(\lambda + 2\mu)\,\theta_0 + i\mu R_0$ in modo che sia

$$L + iL' = -\frac{i}{2\pi}\,(l + il')\,(\beta + i\alpha) + L_0 + iL_0'$$

$$M + iM' = -\frac{i}{2\pi}\,(m + im')\,(\beta + i\alpha) + M_0 + iM_0'$$

$$(\lambda + 2\mu)\,\theta + i\mu R = \frac{\mu r}{\pi}\,(\beta + i\alpha) + (\lambda + 2\mu)\,\theta_0 + i\mu R_0$$

e sia soddisfatta l'equazione (7), qualunque siano i valori di l, m, r (costanti dei tagli). Quando α cresce di 2π, L, M . $\frac{1}{2}$ R crescono rispettivamente di $l . m, r$; ed u, v, invece di riprendere i valori iniziali, aumentano rispettivamente di $l - ry, m + rx$.

Calcolando invece le sei caratteristiche della deformazione con le note formole di Cauchy per la trasformazione di coordinate curvilinee ortogonali

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\frac{\partial x}{\partial \alpha}}{\left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)^2} \frac{\partial u}{\partial \alpha} + \frac{\frac{\partial x}{\partial \beta}}{\left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)^2} \frac{\partial u}{\partial \beta} \quad \text{ecc..}$$

si vede che esse risultano monodrome in x, y.

In questo caso le componenti dello spostamento sono dunque

$$(8) \qquad \begin{aligned} u' &= \tfrac{1}{2}(x\theta - y\mathrm{R}) + \mathrm{L} \\ v' &= \tfrac{1}{2}(y\theta + x\mathrm{R}) + \mathrm{M} \\ w' &= 0 . \end{aligned}$$

In secondo luogo poniamo $\theta = \mathrm{R} = 0$.

Le (3′) sono soddisfatte col porre

$$\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial z} = \frac{\partial \mathrm{Q}}{\partial z} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \mathrm{Q}}{\partial x} - \frac{\partial \mathrm{P}}{\partial y} = 0 ,$$

e l'ultima (2) col fare $\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial x} + \frac{\partial \mathrm{Q}}{\partial y} = 0$: così $\mathrm{Q} + i\mathrm{P}$ è funzione della variabile complessa $x + iy$.

Per soddisfare la seconda e terza (1) basta in luogo di L . M porre $z\Phi'$, $z\Phi$ e

$$(9) \qquad \begin{aligned} \Phi &= \tfrac{1}{2}\left(y \frac{\partial \mathrm{P}}{\partial y} + x \frac{\partial \mathrm{Q}}{\partial y}\right) + \frac{\partial \mathrm{N}}{\partial y} \\ \Phi' &= \tfrac{1}{2}\left(y \frac{\partial \mathrm{P}}{\partial x} - x \frac{\partial \mathrm{Q}}{\partial y}\right) + \frac{\partial \mathrm{N}}{\partial x} ; \end{aligned}$$

mentre la prima e quarta (1) sono soddisfatte per

$$(9') \qquad \frac{\partial \mathrm{N}}{\partial z} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial \Phi'}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{\partial \Phi'}{\partial y} = 0 .$$

Evidentemente le (9) . (9′) sono compatibili fra loro.

Così N è funzione armonica di x, y sole: se N′ è una funzione armonica coniugata di N, ed $N_0 + iN_0'$ una qualsiasi funzione monodroma di $x + iy$, possiamo porre

$$N + iN' = \frac{i}{2\pi}(n + in')(\beta + i\alpha) + N_0 + iN_0'.$$

Analogamente sia $Q_0 + iP_0$ una funzione monodroma di $x + iy$, e

$$Q + iP = \frac{1}{\pi}(p - iq)(\beta + i\alpha) + Q_0 + iP_0.$$

Lo spostamento di componenti

$$\begin{aligned} u'' &= \tfrac{1}{2} zQ + z\Phi' \\ v'' &= -\tfrac{1}{2} zP + z\Phi \\ w'' &= \tfrac{1}{2}(-xQ + yP) + N \end{aligned} \qquad (10)$$

è polidromo; e quando α cresce di 2π, u'', v'', w'', invece di riprendere i valori iniziali crescono di qz, $-pz$, $n - qx + py$ rispettivamente.

Invece le componenti della deformazione sono funzioni monodrome di x, y, z.

Infine lo spostamento di componenti $u' + u''$, $v' + v''$, w', w'' è polidromo, e le sei caratteristiche della *distorsione* del Volterra sono l, m, n, p, q, r.

In un'altra Nota mi propongo di esaminare qualche caso particolare per confrontare i risultati della teoria con i dati dell'esperienza.

Fisica. — *Lo studio sperimentale del fenomeno di Hall e la teoria elettronica dei metalli.* Nota di O. M. Corbino, presentata dal Socio P. Blaserna.

1. La interpretazione dei fenomeni galvano e termomagnetici secondo la teoria elettronica della conduzione metallica è abbastanza soddisfacente finchè ci si limita al loro studio qualitativo. Notevoli difficoltà sorgono invece quando dalla ricerca quantitativa, confrontata con le formole della teoria, si voglia risalire alle costanti primitive caratteristiche del metallo. Già il Drude tentò una simile deduzione; e dei risultati non sempre soddisfacenti attribuì la causa al fatto che i diversi valori sperimentali adoperati nel calcolo erano stati ricavati da esperienze che sperimentatori diversi avevano eseguito con materiali diversi.

Ma quando lo Zahn [1], con una serie di misure veramente pregevoli, determinò i coefficienti sperimentali pei diversi fenomeni sullo stesso campione

[1] Zahn, Ann. d. Physik; *14*, pag. 905, 1904.

di metallo ben puro e di nota provenienza, e volle poi passare alla deduzione delle costanti, l'esito fu ancora men fortunato. Egli pervenne invero a un sistema di valori che era assurdo in se stesso; per esempio le mobilità degli ioni dei due segni venivano espresse da numeri negativi.

Malgrado ciò difficilmente si può attribuire ai presupposti della teoria la causa dell'insuccesso. Nel sistema di equazioni che legano le quantità sperimentalmente misurabili e le costanti da determinare queste sono frammiste nel modo più vario; e perciò basta che un solo dei dati sperimentali sia inesatto o mal sicuro, perchè ne venga inficiata, e gravemente, l'attendibilità dell'intera soluzione. E questo è purtroppo il caso, poichè qualcuno dei fenomeni è molto difficile ad accertare e a misurare con la esattezza che sarebbe desiderabile.

Ma a parte le difficoltà sperimentali, che potranno superarsi raffinando ancora più i metodi di ricerca, un altro esame s'impone sin da ora; quello di alcune ipotesi accessorie poste per semplificare la teoria, e che non sempre son soddisfatte nella realizzazione delle esperienze.

2. Il caso più caratteristico è presentato, al riguardo, dalla teoria del fenomeno di Hall, pel quale il coefficiente R della teoria di Drude non può corrispondere a quello che si determina sperimentalmente. L'esperienza dimostra che la differenza di potenziale V creata dal campo H tra due punti dei bordi d'una lamina percorsa da una corrente di densità j è esprimibile con la formola

$$V = R j H b ,$$

nella quale b misura la larghezza della lamina ed R è un coefficiente positivo o negativo caratteristico del metallo.

Il calcolo del coefficiente R, in funzione delle costanti della teoria, è fatto dal Drude supponendo che la lamina sia trasversalmente isolata, termicamente ed elettricamente, nel qual caso le equazioni che reggono il movimento degli elettroni sono le seguenti, adottando le unità elettrostatiche:

$$(1)\qquad \begin{cases} \alpha_1 \dfrac{\partial T}{\partial y} = \quad e\left(Y - \dfrac{H}{c}\dfrac{d\xi_1}{dt}\right) \\ \alpha_2 \dfrac{\partial T}{\partial y} = -e\left(Y - \dfrac{H}{c}\dfrac{d\xi_2}{dt}\right) \\ \dfrac{d\xi_1}{dt} = v_1\left(eX - \alpha_1 \dfrac{\partial T}{\partial x}\right) \\ \dfrac{d\xi_2}{dt} = v_2\left(-eX - \alpha_2 \dfrac{\partial T}{\partial x}\right) \\ j = e\left(N_1 \dfrac{d\xi_1}{dt} - N_2 \dfrac{d\xi_2}{dt}\right). \end{cases}$$

Il significato dei diversi simboli è il seguente:

c è la velocità della luce;

$\alpha_1 = \frac{4\alpha T}{3} \frac{d \log N_1}{dT}$, in cui α designa la costante dei gas, T la temperatura del metallo, N_1 il numero dei ioni positivi per cm. cubo;

α_2 è la grandezza analoga ad α_1 per gli ioni negativi;

e rappresenta la carica elettrica comune agli elettroni dei due segni, presa col suo valore numerico;

$\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}$ sono i gradienti di temperatura lungo la lamina nel senso longitudinale x della corrente elettrica e nel senso trasversale y;

X e Y la forza elettrica nel senso x e nel senso y;

$\frac{d\xi_1}{dt}$ e $\frac{d\xi_2}{dt}$ le velocità degli ioni positivi e negativi, nel senso x;

v_1 e v_2 le mobilità corrispondenti cioè le velocità assunte dagli ioni sotto la forza 1.

Queste equazioni permettono di dedurre due delle grandezze $Y, \frac{\partial T}{\partial x}, j, \frac{\partial T}{\partial y}$ quando siano date le altre.

Per il calcolo del coefficiente R del fenomeno Hall il Drude suppone $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, e identifica il campo Y con la f. e. m. di Hall per unità di larghezza della lamina. Ma entrambe le ipotesi non corrispondono alle condizioni dell'esperienza.

E infatti il gradiente $\frac{\partial T}{\partial x}$ che comparisce nella formola non è quello che il solo campo produce, ma quello che in realtà si determina tra i posti d'entrata e d'uscita della corrente, risultante dall'effetto Peltier, dalle eventuali differenze nell'effetto Joule ecc. Al gradiente di temperatura, effettivamente esistente, seguirà una differenza di temperatura trasversale (effetto Righi) che altererà il $\frac{\partial T}{\partial y}$; e un campo elettrico (effetto Ettingshausen) che modificherà il valore di Y. La formola di Drude andrebbe quindi corretta in questo senso; e si può dimostrare che il nuovo valore di Y è dato, in funzione di j e di $\frac{\partial T}{\partial x}$, da

$$Y = \frac{H}{c(N_1 v_1 + N_2 v_2)(\alpha_1 + \alpha_2)} \times \left\{ j \frac{\alpha_2 v_1 - \alpha_1 v_2}{e} + (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)(v_1 \alpha_2 + v_1 \alpha_2) \frac{\partial T}{\partial x} \right\}$$

che si riduce alla formola di Drude per $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$. La correzione potrebbe essere tutt'altro che indifferente in certi casi.

Ma in un altro punto l'applicazione sperimentale della formola di Drude conduce a risultati non corretti.

Il campo Y misura la f. e. m. per unità di lunghezza esistente nell'interno della lamina e agente perciò sugli elettroni in moto. Ma non è permesso identificarla con la differenza di potenziale V che si constata ai bordi della lamina, anche ricorrendo a elettrodi della stessa natura, o effettuando la correzione della forza termoelettrica aggiunta con le sonde di altro metallo come fece lo Zahn.

E invero tra i bordi della lamina esiste una differenza di temperatura, per il gradiente trasversale $\frac{\partial T}{\partial y}$. E perciò lungo le sonde dello *stesso metallo*, fino all'apparecchio esploratore della differenza di potenziale, si aggiunge la differenza di potenziale propria della caduta di temperatura, cui è dovuto l'effetto Thomson. Questo campo supplementare Y′ costituisce una parte del campo Y esistente nella lamina e dato dalle (1) che tengono conto di tutto, poichè nella lamina esiste il gradiente $\frac{\partial T}{\partial y}$; ma mentre i suoi effetti sul moto degli ioni sono effettivamente esistenti, la sua osservazione ci sfugge ricorrendo alle sonde, ove se ne crea uno opposto, e si perviene perciò a una valutazione scorretta del campo Y. Analogamente può dimostrarsi che, per la stessa ragione, è insufficiente la correzione dello Zahn nel caso di sonde costituite da un metallo diverso, la quale ha solo per effetto di ricondurre la differenza di potenziale osservata a quella che si avrebbe con sonde dello stesso metallo.

Si vede da tutto ciò che un confronto esatto della formola teorica coi risultati dell'esperienza è molto difficile, e richiede inoltre una valutazione esatta di $\frac{\partial T}{\partial x}$, che a torto fu supposto nullo nella teoria di Drude.

3. Ben diverse sono le condizioni qualora, come ha fatto lo Zahn in una interessante ricerca [1], s'immerga la lamina in una massa d'acqua che si rinnova rapidamente e che rende perciò in tutta la lamina costante la temperatura.

Ma a tal caso non corrispondono più le formole (1) della teoria, le quali presuppongono invece che la lamina sia trasversalmente isolata anche termicamente. Per la trattazione di questo caso, che può chiamarsi col Zahn caso isotermico, occorrerà introdurre le componenti $\frac{dr_{i1}}{dt}$, $\frac{dr_{i2}}{dt}$ della velocità degli ioni nel senso y, e scrivere che la lamina è trasversalmente isolata

[1] Zahn, Ann. d. Phys. *23*, pag. 131, 1907.

solo per la corrente elettrica. Si ottiene così, in unità elettromagnetiche,

$$(2)\qquad \begin{cases} \dfrac{d\xi_1}{dt} = \quad ev_1(\mathrm{X} - \mathrm{H}ev_1\mathrm{Y})\dfrac{1}{1+\mathrm{H}^2e^2v_1^2} \\ \dfrac{d\xi_2}{dt} = -ev_2(\mathrm{X} + \mathrm{H}ev_2\mathrm{X})\dfrac{1}{1+\mathrm{H}^2e^2v_2^2} \\ \dfrac{d\eta_1}{dt} = \quad ev_1(\mathrm{Y} + \mathrm{H}ev_1\mathrm{X})\dfrac{1}{1+\mathrm{H}^2e^2v_1^2} \\ \dfrac{d\eta_2}{dt} = -ev_2(\mathrm{Y} - \mathrm{H}ev_2\mathrm{X})\dfrac{1}{1+\mathrm{H}^2e^2v_2^2} \\ j_x = e\left(\mathrm{N}_1\dfrac{d\xi_1}{dt} - \mathrm{N}_2\dfrac{d\xi_2}{dt}\right) \\ j_y = e\left(\mathrm{N}_1\dfrac{d\eta_1}{dt} - \mathrm{N}_2\dfrac{d\eta_2}{dt}\right) = 0\,. \end{cases}$$

Da queste equazioni, posto

$$(3)\qquad \sigma_1 = e^2\mathrm{N}_1v_1 \quad , \quad \sigma_2 = e^2\mathrm{N}_2v_2$$
$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

si deduce

$$\mathrm{Y} = \frac{\sigma_1v_1 - \sigma_2v_2}{\sigma}e\mathrm{HX}.$$

Indicando poi con σ' la conducibilità elettrica della sostanza sotto l'azione del campo magnetico, posto cioè

$$\sigma' = \frac{j}{\mathrm{X}}$$

si avrà

$$\mathrm{Y} = \frac{\sigma_1v_1 - \sigma_2v_2}{\sigma}e\mathrm{H}\frac{j}{\sigma'}\,.$$

E quindi il coefficiente di Hall isotermico R_T sarà

$$\mathrm{R}_T = \frac{\mathrm{E}}{\sigma'}\,,$$

ove E denota il coefficiente da cui dipendono le azioni elettromagnetiche di di 2ª specie, che io ho chiamato momento ionico differenziale:

$$\mathrm{E} = \frac{ev_1\sigma_1 - ev_2\sigma_2}{\sigma}\,.$$

Adunque il coefficiente del fenomeno di Hall isotermico, il solo che possa senza ambiguità determinarsi con l'esperienza, non è dato dalla formola di Drude, ma si rilega col momento ionico differenziale E da cui dipendono le azioni elettromagnetiche di seconda specie già da me considerate nelle antecedenti ricerche.

4. La teoria ci può essere d'altra parte di guida preziosa per rintracciare le condizioni sperimentali più favorevoli alla ricerca delle costanti del metallo.

Abbiamo visto che nel caso isotermico la misura del fenomeno Hall ci fornisce il valore del coefficiente

$$E = \frac{e v_1 \sigma_1 - e v_2 \sigma_2}{\sigma} .$$

Inoltre la misura della differenza di temperatura trasversale per una corrente termica longitudinale (effetto Righi) ci fornisce il coefficiente

$$S = \frac{e}{c\sigma} (\sigma_2 v_1 - \sigma_1 v_2) .$$

Infine se con l'apparecchio di Zahn, nel quale si può sovrapporre alla corrente elettrica longitudinale un flusso di calore nel medesimo senso, si creano due flussi tali da ottenere che sia $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$, allora le formole (1) di Drude ci dànno la relazione interessante

$$Y = \frac{Hj}{ce(N_1 - N_2)} ,$$

da cui si può dedurre $N_1 - N_2$ misurando Y che in questo caso si identifica con la differenza di potenziale trasversale.

Chiamiamo R_1 il coefficiente di questo particolare fenomeno di Hall osservabile quando è $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$ e $\frac{\partial T}{\partial x}$ ha il valore conveniente perchè questo si ottenga a lamina isolata. Avremo le relazioni semplicissime che qui riassumo:

$$R_1 = \frac{1}{ce(N_1 - N_2)}$$

$$E = \frac{e v_1 \sigma_1 - e v_2 \sigma_2}{\sigma}$$

$$S = \frac{e}{c} \frac{\sigma_2 v_1 - \sigma_1 v_2}{\sigma}$$

le quali unite alle (3) ci permetteranno di determinare le quattro costanti più notevoli del metallo $N_1 . N_2$, v_1 e v_2, in funzione di R_1, E, S e della conducibilità σ del metallo.

Una simile ricerca, presenterebbe il più grande interesse, poichè, mentre le formole sono senza obbiezione, ciascuno dei dati sperimentali è rilegato con un minor numero di costanti che non nelle formole di Drude.

5. Un esame analogo a quello eseguito per la teoria del fenomeno di Hall può anche farsi per la teoria degli effetti elettromagnetici di cui mi sono occupato in alcune precedenti Comunicazioni.

Pel caso della corrente elettrica radiale, contro la condizione supposta che le linee di egual potenziale siano delle circonferenze, non c'è nulla da obbiettare; e così non c'è dubbio che quelle linee sono anche isotermiche. Occorre invece tener conto di un eventuale gradiente radiale di temperatura dovuto all'effetto Peltier o a quello Joule, non uguale al centro e alla periferia. Un flusso radiale di corrente elettrica appare perciò inseparabile da un flusso radiale di calore, cosicchè si sovrapporranno sullo stesso disco le correnti circolari di doppia origine che lo trasformano, come ho dimostrato, in una particolare lamina magnetica.

Malgrado ciò l'azione induttiva sulla bobina che circonda il disco (1ª Nota) non sarà modificata, poichè all'atto in cui s'invia o si interrompe la corrente radiale e si accerta l'azione induttiva, il gradiente di temperatura non si è formato, o resta invariato, per la sensibile capacità termica del disco. Invece questa sovrapposizione dei due effetti si potrà manifestare nella rotazione del disco percorso da corrente radiale; poichè la misura della coppia richiede un certo tempo, e può allora prodursi una eventuale differenza di temperatura tra il centro e la periferia, e quindi una rotazione del disco di origine termomagnetica.

La correzione può essere facilmente apportata esplorando con gli stessi fili adduttori della corrente la differenza di temperatura creata da questa tra il centro e la periferia, desumibile dalla conseguente forza elettromotrice termoelettrica [1].

[1] Desidero rilevare un lieve errore di calcolo in cui sono incorso nelle mie Note a pp. 424 e 569 di questo volume, quando mi occorse di valutare l'energia mutua del campo e del disco percorso da corrente radiale elettrica e termica.

L'energia nel campo H d'un anellino di raggio r e larghezza dr, il quale si comporta come se fosse percorso dalla corrente $\frac{EHI}{2\pi r}dr$, è solo metà di quella da me usata nel calcolo, poichè la corrente indicata non è costante ma dipende da H. In conseguenza il valore di W è solo metà di quello dato dalla formola (5) di pag. 425 e vanno in conformità modificate le formole e i risultati numerici seguenti.

Lo stesso può dirsi per quanto è contenuto nel § 4 della mia Nota del 23 aprile (pag. 573); in esso per la stessa ragione e per correggere un secondo errore di stampa il coefficiente di W e di M deve leggersi $\frac{1}{8\pi}$ anzichè $\frac{1}{2\pi}$.

Chimica fisica. — *Su la diffusione degli elettroliti nei colloidi.* Nota di Luigi Rolla, presentata dal Corrispondente A. Garbasso.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Cristallografia. — *Studio cristallografico del p-tolilisosuccinammato monoetilico* (1). Nota di Aristide Rosati, presentata dal Socio Struever.

Il prof. E. Comanducci (2) della R. Università di Napoli ha preparato il *p-tolilisosuccinammato monoetilico*, rispondente alla formola $C^{13}H^{17}O^3N$, lasciando a sè le acque madri della diammide corrispondente. Egli ottenne dall'alcool grossi cristalli tabulari incolori e trasparenti, che mise cortesemente a mia disposizione per lo studio, di cui è oggetto la presente Nota.

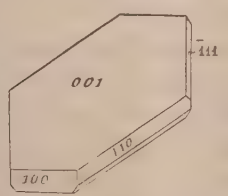
Sistema monoclino

$$a:b:c = 3{,}4327 : 1 : 1{,}4716$$
$$\beta = 68°49'.$$

Forme osservate:

$$\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{11\bar{1}\}$$

che si riuniscono in un'unica combinazione.



Cristalli trasparenti, incolori, tabulari secondo (001), dello spessore medio di 3 mm. circa.

Sfaldatura perfetta parallelamente a (001).
Su (001) si nota l'uscita di un asse ottico.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

(2) E. Comanducci e R. Lobello, *Azione dell'etere isosuccinico sopra anilina, p-toluidina, e p-ammidofenoli.* Rend. della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli, fasc. 1°, gennaio 1905.

Le facce dànno in generale buoni riflessi.

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N°.	Limiti	Medie	
(100).(001)	2	68°48′ — 68°50′	68°49′	*
(11$\bar{1}$).(100)	2	65.46 — 65.54	65.50	*
(11$\bar{1}$).(00$\bar{1}$)	7	70.30 - 71.5	70.44	*
(110).(100)	2	50.52 — 51.4	50.58	51°7′ 1/2
(110).(001)	7	76.43 — 77.4	76.54	76.53 1/2
(110).(11$\bar{1}$)	9	32.10 — 32.40	32.27	32.22 1/2
(11$\bar{1}$).(1$\bar{1}$0)	2	70.43 — 70.53	70.48	70.40

Geologia. — *Una trivellazione eseguita nel Tevere in Roma al ponte Fabricio.* Nota dell'ing. Enrico Clerici, presentata dal Socio E. Paternò.

Dopo la memorabile piena del Tevere del 1900, nel ramo a sinistra dell'isola di S. Bartolomeo, che già da qualche tempo si era reso normalmente inattivo, l'interrimento aveva raggiunto, in qualche punto, l'altezza di 8 m. sul livello di magra (1). Occorrendo riparare ai danni recati dalla piena ai muraglioni, ed essendo prevalso il partito di conservare l'isola, si fecero gli studî per le opere necessarie a ristabilire il corso del fiume nel ramo sinistro.

La natura del suolo nei pressi del ponte Fabricio venne esplorata mediante tre trivellazioni, una poco a valle, l'altra poco a monte, e la terza fu praticata nel fornice della pila del ponte. Quest'ultima riuscì di maggiore interesse perchè spinta alla profondità di ben metri 35,90.

Debbo la serie dei campioni, la cui estrazione ebbi anche agio di presenziare, alla cortesia dell'ing. Luigi Cozza del R. Corpo del Genio civile, direttore dei lavori, che tanto felicemente conseguì la stabile riattivazione del ramo sinistro (2).

L'esame dei campioni venne eseguito con lo stesso sistema usato in altre simili occasioni ed i risultati sono qui esposti in modo riassuntivo.

(1) *Atti della Commissione nominata dal ministro dei lav. pubbl. per riferire sui danni ai muraglioni del Tevere e proporre i necessari provvedimenti.* Roma 1901, tav. III.

(2) Vedasi in proposito la bella monografia: Cozza L., *La riattivazione del ramo del Tevere a sinistra dell'isola di S. Bartolomeo, e le riparazioni dei danni arrecati ai muraglioni dalla piena del 2 dicembre 1900.* Roma 1907.

I. Da m. 0,00 a m. 4,11 [quote riferite allo 0 di Ripetta: 9,50 a 5,39]. Materiale giallo rossastro di aspetto tufaceo, contenente pezzi di tufo litoide aranciato, di lava, di calcinacci e minerali vulcanici isolati.

II. Da m. 4,11 a m. 5,06 [5,39 a 4,44]. Come il precedente, ma di colore più chiaro.

III. Da m. 5,06 a m. 9,00 [4,44 a 0,50]. Come al n. I.

IV. Da m. 9,00 a m. 9,20 [0,50 a 0,30]. Materiale scuro, sciolto, a piccoli grani, come sabbia di materie vulcaniche.

V. Da m. 9,20 a m. 9,80 [0,30 a — 0,30]. Materiale color tabacco chiaro, effervescente agli acidi; con molta sabbia di minerali vulcanici. Contiene foraminifere e frammenti di grosse spongoliti. Fra i minerali pesanti, l'augite è il prevalente; in molto minor quantità si notano magnetite, biotite, melanite, olivina, apatite.

VI. Da m. 9,80 a m. 12,20 [— 0,30 a — 2,70]. Materiale sciolto, sabbioso; nell'insieme di color cenere scuro: con pezzetti di scorie nere e rosse pozzolaniche, frammenti di lave, di tufo litoide, di calcare biancastro; sottili incrostazioni calcaree tubulose; grosse leuciti vetrose, molta augite, foraminifere e spongoliti.

VII. Da m. 12,20 a m. 13,30 [— 2,70 a — 3,80]. Sabbia sciolta come la precedente, ma più grossolana. La parte sottile è bruno-giallastra. Frequenti ciottoli, bene arrotondati, di calcari bianchi, e bigi venati; scaglie di piromaca, pezzi di travertino, di lava compatta, di tufi varî, di terra cotta; qualche frammento di ossa colorate in verdognolo: foraminifere e spongoliti.

VIII. Da m. 13,30 a m. 14,00 [— 3,80 a — 4,50]. Sabbia sciolta, di color giallastro sporco, con piccoli frammenti e ciottolini di calcari, di lave, di tufi, di terracotta: augite, magnetite, feldspato vitreo e, fra i minerali pesanti, anche glaucofane e granato roseo rarissimi: frammenti di molluschi marini fossili (*Cardium* ed altri) e di sottili gusci di molluschi continentali (*Cyclostoma elegans* Müll., specialmente).

IX. Da m. 14,00 a m. 15,00 [— 4,50 a — 5,50]. Sabbia sottile sciolta di color chiaro, molto effervescente agli acidi; con piccole incrostazioni calcaree, frammenti di molluschi marini (*Mactra*, *Cardium*, *Pecten*, *Cerithiolum*) e molluschi continentali (*Helix*, *Cyclostoma elegans* Müll., *Carychium minimum* Müll., *Valvata piscinalis* Müll.), molte foraminifere, spongoliti.

X. Da m. 15,00 a m. 16,00 [— 5,50 a — 6,50]. Sabbia come la precedente, con piromache e piccole concrezioni tubulose.

XI. Da m. 16,00 a m. 17,00 [— 6,50 a — 7,50]. Sabbia sciolta come la precedente, chiara, ma a grana più grossa; molte incrostazioni calcaree, molto quarzo e sanidino; piromache; molluschi marini (*Mactra triangula* Ren., *Arca*, *Dentalium*), opercoli di *Bythinia*, frammenti di *Clausilia*.

XII. Da m. 17.00 a m. 18.00 [— 7.50 a — 8.50]. Sabbia sciolta, come sopra, ma più scura per l'abbondanza di granuli scuri (augite, ecc.) e molto più grossa, con ciottoletti fino a 15 mm. di lave, calcari, scorie rosse, incostrazioni calcaree: frammenti di *Cyclostoma elegans* Müll.

XIII. Da m. 18.00 a m. 19.00 [— 8.50 a — 9.50]. Sabbia chiara e sottile come al n. IX.

XIV. Da m. 19.00 a m. 20.00 [— 9.50 a — 10.50]. Sabbia come la precedente.

XV. Da m. 20.00 a m. 21.30 [— 10.50 a — 11.80]. Sabbia come le precedenti, ma ad elementi più grossi e con ciottoletti di lave e tufi diversi; molluschi marini (*Corbula gibba* Olivi, *Cardium Lamarcki* Reeve, *Pectenculus*, *Pecten*, *Turritella tricarinata* Br., *Turritella subangulata* Br., *Potamides*, *Nassa*, *Melanopsis nodosa* Fer.), molluschi continentali (*Unio*, *Neritina*, *Limnaea palustris* Lin., *Valvata piscinalis* Müll., *Cyclostoma elegans* Müll.).

XVI. Da m. 21.30 a m. 22.50 [— 11.80 a — 13.00]. Sabbia sottile frammista a ciottoli, relativamente grossi, di calcari (23 mm.), di pomice nera (23 mm.), di tufo grigio leucitico (30 mm.), di lignite (38 mm.), lignite picea, peperino, ecc.

XVII. Da m. 22.50 a m. 24.00 [— 13.00 a — 14.50]. Sabbia come la precedente, ma più grossolana: ciottoli di tufo peperinico chiaro, pomici o scorie rosse e chiare, ciottoletti di arenaria rossa, calcari, piromache, un pezzetto di mattone con intonaco; resti di *Vitis vinifera* Lin. (seme), di *Corylus avellana* Lin. (guscio); fossili marini più o meno logorati (*Corbula gibba* Olivi, *Venus multilamella* Lmk., *Cardium Lamarcki* Reeve, *Pecten*, *Nassa prismatica* Br., *Potamides tricinctum* Br., *Melanopsis nodosa* Fer., *Dentalium*, *Ditrupa*, *Balanus*): molluschi continentali (*Helix*, *Clausilia*, *Bythinia tentaculata* Lin., *Valvata piscinalis* Müll, *Cyclostoma elegans* Müll, *Neritina*, frammenti di *Unio*).

XVIII. Da m. 24.00 a m. 24.30 [— 14.50 a — 14.80]. Sabbia argillosa cenerognola con ciottoletti silicei e calcarei e di roccie vulcaniche, frammenti di molluschi marini.

XIX. Da m. 24.30 a m. 25.00 [— 14.80 a — 15.50]. Sabbia fina cenerognola, leggermente agglutinata, di colore giallognolo se lavata; molto quarzo, feldspato, lamelle di mica; augite relativamente scarsa: calcare, frammenti di molluschi continentali; foraminifere, qualche frammento di spongoliti. Nella parte pesante, separata meccanicamente, si notano, oltre l'augite, pallottoline e modelli di foraminifere di pirite (od anche narcasite), muscovite, biotite inalterata e cloritizzata, dolomite, apatite, melanite: orneblanda, tormalina e zircone, rari.

XX. Da m. 25,00 a m. 26,00 [— 15,50 a — 16,50]. Sabbia fina, un po' argillosa, come la precedente e con grossi ciottoli calcarei.

XXI. Da m. 26,00 a m. 27,00 [— 16,50 a — 17,50]. Sabbia argillosa compatta, di color cenere.

XXII. Da m. 27,00 a m. 28,00 [— 17,50 a — 18,50]. Come il n.precedente.

XXIII. Da m. 28,00 a m. 29,00 [— 18,50 a — 19,50]. Come il n. precedente, un poco più sabbioso.

XXIV. Da m. 29,00 a m. 30,00 [— 19,50 a — 20,50]. Argilla marnoso-sabbiosa con vestigia di molluschi continentali.

XXV. Da m. 30,00 a m. 31,00 [— 20,50 a — 21,50]. Sabbia argillosa con resti vegetali carbonizzati.

XXVI. Da m. 31,00 a m. 32,00 [— 21,50 a — 22,50]. Marna argillosa-sabbiosa, analoga alle precedenti. Nella parte pesante abbonda l'augite; frequenti pallottoline di pirite e modelli di globigerine.

XXVII. Da m. 32,00 a m. 32,60 [— 22,50 a — 23,10]. Marna argillosa-sabbiosa cenerognola, con molti fusticelli e frammenti di rami lignitizzati e semi; ostracodi, opercoli di *Bythinia*, *Carychium minimum* Müll., frammenti di *Limnaea*. Colla separazione meccanica vi si constata la frequenza dell'*augite*; pirite, tormalina, apatite, rutilo, glaucofane, zircone, rari.

XXVIII. Da m. 32,60 a m. 33,00 [— 23,10 a — 23,50]. Argilla marnosa cenerognola. Minerali come sopra.

XXIX. Da m. 33,00 a m. 33,90 [— 23,50 a — 24,40]. Argilla marnosa con molta muscovite. Fra i minerali pesanti: tormalina, zircone, rutilo, glaucofane, pirite; vi si nota ancora l'augite, ma scarsa.

XXX. Da m. 33,90 a m. 34,35 [— 24,40 a — 24,85]. Argilla marnosa cenerognola somigliante alla precedente, con foraminifere; minerali pesanti più abbondanti ed assortiti, granato roseo, tormalina, zircone, glaucofane, pirite, biotite, rutilo; augite ben rappresentata.

XXXI. Da m. 34,35 a m. 35,90 [— 24,85 a — 26,40]. Come il precedente e con molte foraminifere e gli stessi minerali pesanti, fra i quali l'augite.

I primi tre campioni appartengono evidentemente alla pila del ponte, il cui piano di fondazione è circa alla quota 0.

I campioni V a XX sono tutti sabbie sciolte ad elementi di varia grossezza che dovrebbero talvolta definirsi come ghiaietta.

Nel campione XXI la sabbia, già molto sottile, è resa consistente per la parte argillosa che l'accompagna e che, in vario grado, è presente in tutti i successivi campioni.

Le altre due trivellazioni attraversarono dapprima l'interrimento recente e poi soltanto sabbie sciolte, più o meno grosse, perchè profonde l'una m. 15 e l'altra soltanto m. 10,15 (quota più bassa m. 0,85), essendosi incontrato

un ostacolo che la trivella non potè vincere, costituito probabilmente da un manufatto con smalti e forse una sbarra di ferro.

La serie incontrata al ponte Fabricio si accorda in massima con quella osservata a Ripetta durante le escavazioni per il ponte Cavour, ove pure si constatò l'argilla con resti vegetali carbonizzati e molluschi continentali, ma a quota meno bassa. Le sabbie soprastanti contenevano ugualmente frammenti di tufi di ogni specie, dal più antico peperinico al tufo a pomici nere, nonchè abbondanti incrostazioni calcaree fluitate, ed erano affatto sciolte e perciò in condizione di essere facilmente rimosse, come certi scandagli hanno dimostrato che realmente avvenga in tempo di piena fino a quota molto bassa.

Le conclusioni che ebbi a prendere per le escavazioni di Ripetta (1) valgono anche pei materiali della trivellazione al ponte Fabricio. Aggiungo soltanto che in parecchi scritti ebbi a combattere l'opinione del Portis (2) il quale tenacemente sosteneva che il letto del Tevere in Roma sia in pieno inciso dentro i terreni d'origine marina, e che gli strati torbosi ed i fossili marini in esso rinvenuti rispecchino le stesse condizioni di giacitura, di origine, di età, della nota formazione di Acquatraversa. Ma in occasione di una mia Comunicazione alla Società geologica italiana (3), nella quale, riferendo sugli scavi fatti per le fondazioni del palazzo pel Parlamento, tornavo a contraddire a quella opinione, il Portis (4) dichiarò di trovare i dettagli e le conclusioni della mia Comunicazione in perfetto accordo con quanto aveva rilevato co' suoi studî nel Foro Romano (5).

Benchè il Foro Romano non sia il luogo più adatto per le ricerche geologiche, e benchè i fatti venuti in luce non abbiano contribuito gran che alle conoscenze che si avevano già sulla costituzione geologica del suolo di Roma, pure è da compiacersi che essi abbiano servito a dirimere la controversia.

Dimodochè, essendo ora unanimemente esclusa l'origine marina delle sedimentazioni della pianura del Tevere, resta da delimitare meglio la formazione fluvio-lacustre profonda, della cui esistenza si hanno già parecchi dati, e delucidare se la ragione della sua profondità debba ricercarsi nella anteriore erosione operata dalle acque correnti, o nei movimenti del suolo o anche in altri fattori.

(1) Clerici E., *Sui recenti scavi per il nuovo ponte sul Tevere a Ripetta in Roma.* Boll. Soc. Geol. Ital., vol. XVIII.

(2) Portis A., *Contribuzioni alla storia fisica del bacino di Roma, e studii sopra l'estensione da darsi al pliocene superiore.* Torino-Roma, 1893.

(3) Boll. Soc. Geol. Ital., vol. XXVII, pp. XXVIII e 21.

(4) Boll. Soc. Geol. Ital., vol. XXVII, pag. XXVIII.

(5) Il Portis li aveva riassunti nel lavoro dal titolo: *Studi e rilievi geologici del suolo di Roma ad illustrazione del Foro Romano*, pubblicato negli Atti della Soc. Ital. di scienze naturali, vol. 43, Milano 1904, lavoro che per la forma e per lo scopo, non si prestava a render chiara la nuova opinione dell'autore e la portata di essa in relazione al contenuto delle sue anteriori *Contribuzioni*.

Chimica. — *Formazione di soluzioni solide metalliche per diffusione allo stato solido* (1). Nota di G. Bruni e D. Meneghini, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una prima Nota, pubblicata recentissimamente in questi Rendiconti (2), abbiamo mostrato per mezzo dell'aumento di resistenza elettrica di un filo di nichel ramato, dopo riscaldamento ad alta temperatura, che i due metalli si diffondono l'uno nell'altro, formando le relative soluzioni solide.

La misura della resistenza elettrica era già stata impiegata a questo scopo da Masing (3) in un caso speciale (tallio-piombo). Il modo di operare di questo autore è però del tutto diverso dal nostro in ciò che riguarda la preparazione del filo, che viene formato per compressione a 4000 atmosfere di un miscuglio di polveri dei due metalli e successiva trafilatura. Inoltre, le variazioni di resistenza da lui osservate, sono assai minori di quelle avute da noi, e, a detta dello stesso autore, non era stata evitata l'ossidazione del filo.

Era stata nostra preoccupazione quella di evitare l'intervento di forti pressioni durante il riscaldamento e la diffusione. Col nostro modo di operare, consistente nel deporre uno strato metallico attorno ad un nucleo di altro metallo mediante elettrolisi, si crea un sistema nel quale possono destarsi pressioni in determinati casi. Ciò potrebbe infatti avvenire quando il metallo formante il nucleo fosse più dilatabile di quello costituente l'involucro.

Volendo renderci conto dell'ordine di grandezza di queste pressioni, ci siamo rivolti al prof. T. Levi-Civita, della nostra Università, il quale ha assegnata l'espressione generale degli sforzi (che possono essere secondo i casi pressioni o trazioni) in funzione dei coefficienti di dilatazione e delle costanti elastiche dei due materiali.

Nel caso della coppia nichel-rame, già da noi studiata, e delle altre due coppie su cui riferiamo nella presente Nota, non abbiamo però bisogno di addentrarci in tali calcoli, perchè noi abbiamo avuto cura di porre all'interno il metallo meno dilatabile, cosicchè alla superficie di contatto non potranno, all'inizio del riscaldamento generarsi pressioni. Il calcolo mostra poi più precisamente che, in condizioni di equilibrio, anche ad alta temperatura, si esercitano sforzi, che hanno carattere di trazioni e non di pressioni.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica docimastica e tecnologica della Scuola d'applicazione per gli ingegneri della R. Università di Padova.

(2) Vol. XX, pag. 671 (1911).

(3) Zeitschr. f. anorg. Chem., *62*, 304 (1909).

Infatti, il coefficiente di dilatazione lineare del nichel, che formava il filo interno, è, a temperatura ordinaria, circa 0,000013 e a 1000° : 0,000018, mentre quello del rame è rispettivamente 0,000017 e 0,000020 (1).

Abbiamo anzitutto sperimentato con le coppie oro-rame e oro-argento, per le quali erano da aspettarsi fenomeni analoghi a quelli avuti con le coppie nichel-rame.

1. *Oro-rame.* — Questi due metalli formano cristalli misti in tutti rapporti.

La curva di solidificazione, determinata da Roberts-Austen e Kirke-Rose (2), e da Kurnakow e Zemczużnij (3), presenta un minimo a 880°. Anche la curva di conduttività mostra un minimo assai piatto per leghe da 40 al 60 % di rame (4).

Il coefficiente di dilatazione lineare del rame è maggiore di quello dell'oro, essendo, per quest'ultimo metallo, circa 0,000014.

Prendemmo perciò un filo d'oro di circa 0,5 mm. di diametro e lo abbiamo ricoperto, seguendo il metodo descritto nella precedente Nota, di uno strato elettrolitico di rame fino ad ottenere un diametro esterno di circa 0,8 mm. Il filo venne riscaldato a 800° e la sua resistenza veniva misurata al ponte doppio di Thompson su un tratto di 14 cm., ottenendo i risultati seguenti:

	prima	del	riscaldamento:	resistenza	0,0074 ohm;
dopo	7	ore di	riscaldamento:	resistenza	0,0135 ohm.
»	14	»	»	»	0,0191 »
»	33	»	»	»	0,0268 »
»	53	»	»	»	0,0300 »
»	76	»	»	»	0,0324 »
»	98	»	»	»	0,0336 »
»	108	»	»	»	0,0336 »

Fatte le misure, abbiamo analizzato un campione del filo: gr. 0,1608 della lega, hanno dato gr. 0,0844 di oro, ossia il 52,5 %. Il valore minimo della conduttività del filo si calcola in $8{,}3 \cdot 10^4$ rec. ohm, del tutto concordanti coi valori trovati da Matthissen. Questo dimostra che la soluzione solida si è anche qui completamente formata per diffusione.

2. *Oro-argento.* — Anche questi due metalli dànno cristalli misti in tutti i rapporti (5). La curva di solidificazione sale infatti senza alcuna discontinuità dal punto di fusione dell'oro (962°) a quello del rame (1064°).

(1) Landolt-Börnstein, Physikal. Chem. Tabellen, 3ª ed., pag. 199.

(2) Proc. Roy. Soc., *67*, 105 (1901).

(3) Zeitschr. f. anorg. Chem., *54*, 163 (1907).

(4) Pogg. Ann., *110*, 217 (1860); vedi anche Guertler. Zeitschr. f. anorg. Chem., *51*, 407 (1906).

(5) Roberts Austen e Kirke Rose, Proc. Roy. Soc. of London, *71*, 162 (1903).

La curva della conduttività presenta un minimo assai piatto per leghe di 20 a 40 % d'argento. Il coefficiente di dilatazione lineare dell'argento è, a temperatura ordinaria, circa 0,000019 e a 1000° : 0,000020, cioè maggiore di quello dell'oro, per cui, anche in questo caso, abbiamo preso un filo d'oro di 0,46 mm. di diametro e lo abbiamo coperto elottroliticamente di uno strato di argento, fino ad ottenere un diametro di 0,96 mm. La analisi del filo così ottenuto diede i risultati seguenti: da gr. 0,5380 di filo si ottennero 0,4486 gr. di Ag Cl, ciò che indica una composizione del 62,8 % in peso d'argento.

Il filo venne riscaldato a 900°, e le misure di resistenza diedero i valori seguenti:

	prima	del	riscaldamento:	resistenza	0,0042 ohm ;
dopo	5 ore	di	riscaldamento:	resistenza	0,0060 ohm
»	25 »	»	»	»	0,0117 »
»	45 »	»	»	»	0,0173 »
»	65 »	»	»	»	0,0222 »
»	89 »	»	»	»	0,0242 »
»	110 »	»	»	»	0,0250 »
»	118 »	»	»	»	0,0250 »

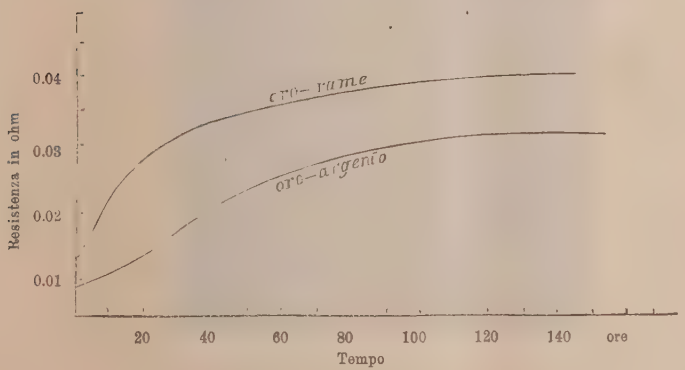


Fig. 1.

Tali misure vennero eseguite su un tratto di 20 cm. e la conduttività minima aggiunta si calcola perciò: $10{,}0 \cdot 10^4$ rec. ohm; si ha cioè un valore analogo a quello ottenuto dai precedenti autori (Matthissen, Roberts, op. cit.).

Anche qui la diffusione ha avuto dunque luogo fino a formazione completa della lega.

Nella fig. 1 sono riportate le curve che rappresentano l'andamento della resistenza nelle coppie studiate: rame-oro e argento-oro.

3. *Influenza delle superficie di contatto.* — Era da presumersi che l'aumento della superficie di contatto fra i due metalli tra loro diffondentisi, dovesse avere una influenza sulla velocità di diffusione. Per studiare tale influenza noi cercammo di preparare un filo formato da molti strati alternati dei due metalli.

Abbiamo preso perciò un filo di rame di 0.075 mm. di diametro e lo abbiamo immerso alternativamente come catodo in un bagno elettrolitico di rame ed in uno di nichel.

In ogni bagno il filo veniva lasciato per 15 minuti e la elettrolisi si compiva con una corrente debolissima di circa 0.05 Ampère. Tolto il filo da un bagno, prima di passarlo nell'altro, esso veniva lavato a fondo.

Operammo in tal modo fino ad avere 60 strati concentrici, e precisamente 30 strati di rame e 30 strati di nichel. Il filo così ottenuto era molto fragile ed aveva un diametro esterno di 0.625 mm. Un calcolo esatto dello spessore dei singoli strati non è possibile, perchè la struttura del filo era

Fig. 2. — (prima del riscaldamento).

molto irregolare: mentre gli strati esterni e quelli interni si sono deposti in modo regolare l'uno sull'altro, quelli mediani si sono invece accavallati fra loro. Un pezzetto del filo venne infatti esaminato al microscopio, dopo inclusione in gomma lacca col metodo consigliato da Le Gris [1]; la fig. 2 è la fotografia di una sezione (ingrandimento 140 diametri), nella quale si distinguono benissimo le divisioni fra gli strati di nichel e quelli di rame. Lo spessore degli strati più esterni si avvicina a circa 2,5 μ.

L'analisi chimica del filo diede per 0.1334 gr. di filo, gr. 0.074 di rame, cioè 55,02 % in peso di rame.

[1] Rev. de Metallurgie, *8*, 335 (1911).

La resistenza elettrica venne misurata, col metodo descritto, su un tratto di 14 centimetri di lunghezza, quindi il filo venne sottoposto al riscaldamento a 1000°. Si ottennero così i valori seguenti:

	prima del riscaldamento:	resistenza	0,022	ohm;
dopo	2 ore di riscaldamento:	resistenza	0,256	ohm.
»	6 »	»	0,268	»
»	10 »	»	0,269	»

Il risultato è quindi pienamente conforme alla nostra aspettativa: la conduttività della costantana era praticamente raggiunta nelle prime due ore

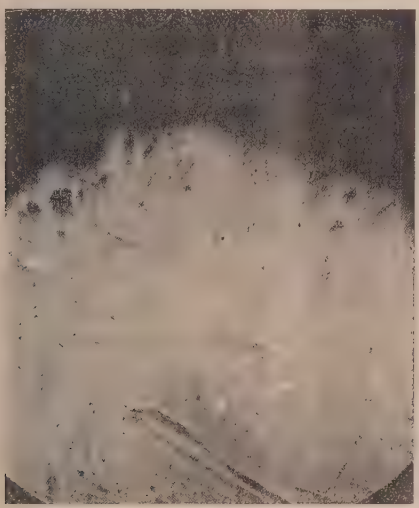


Fig. 3. — (dopo il riscaldamento).

di riscaldamento; gli ulteriori piccoli aumenti della resistenza devono ascriversi al nucleo interno di rame. All'osservazione microscopica il filo, dopo il riscaldamento, presenta una struttura completamente omogenea, come appare chiaramente dalla fotografia fig. 3.

Abbiamo voluto compiere poi alcune esperienze anche a temperature più basse, e da ricerche tuttora in corso risulta che la diffusione avviene con una certa velocità a 500°.

Noi abbiamo in corso esperienze su fili costituiti da un numero assai maggiore di strati di estrema sottigliezza.

In queste esperienze siamo stati coadiuvati costantemente e con grande diligenza dal laureando in chimica Ugo Tagliavini, che vivamente ringraziamo.

Un vivo ringraziamento dobbiamo anche ora al prof. F. Lori, direttore della nostra scuola e del gabinetto di elettrotecnica, che pose a nostra disposizione gli strumenti per la misura della conduttività.

Chimica. — *Concentrazione dell'emanazione radioattiva dei gas dei soffioni boraciferi mediante il carbone a bassa temperatura* [1]. Nota dei dottori C. Porlezza e G. Norzi, presentata dal Socio R. Nasini.

La radioattività dei soffioni boraciferi di Larderello è stata oggetto di una estesa serie di ricerche compiute dai proff. Nasini, Anderlini e Levi [2] sui gas che si ottengono eliminando il vapor d'acqua che viene emesso dai soffioni stessi; già Nasini, Anderlini e Salvadori in uno [3] dei due estesi lavori sulle emanazioni terrestri italiane si erano occupati di tali gas ed avevano riscontrato la presenza di notevoli quantità d'elio nelle emanazioni gassose della Toscana; ma il lavoro successivo citato sopra si riferisce principalmente allo studio della radioattività dei soffioni boraciferi. Dalle ricerche fatte da detti autori risulta che la quantità di emanazione contenuta in un metro cubo di gas naturale è assai rilevante, tanto che fino da allora essi istituirono esperienze per concentrare l'emanazione dei soffioni ed ottenerla allo stato puro.

Già nella suddetta Nota vien fatto rilevare come le ricerche promettano di riuscire fruttuose, sia per la facile eliminabilità della parte ingombrante del gas costituita da CO_2 e H_2S (94 %), sia per la facilità di raccolta del gas già incondottato e uscente sotto forte pressione, sia infine per la costanza della composizione e radioattività dei gas stessi.

Per ciò che riguarda il nostro studio appare dalla Nota citata come sia riuscito ai predetti autori di concentrare l'emanazione contenuta nei soffioni (emanazione che essi constatarono essere di radio) facendo passare il gas, già privato delle parti eliminabili coi comuni mezzi, attraverso a un tubo ad U di vetro sottile e immerso nell'aria liquida; il gas uscente dal tubo raffreddato era completamente inattivo, il che dimostra essersi tutta l'emanazione condensata nel tubo.

Attratti dall'interesse che tale argomento presenta sia in sè, sia in vista di eventuali applicazioni pratiche, ci siamo accinti anche noi a studiare il problema basandoci sui metodi di separazione proposti da J. Dewar e fondati sull'assorbimento operato dal carbone a basse temperature.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Pisa.

(2) R. Nasini, F. Anderlini, M. G. Levi, *Sulla radioattività dei soffioni boraciferi della Toscana*, ecc. Rend. Accad. Lincei, vol. XIV, serie 5ª, pag. 70.

(3) R. Nasini, F. Anderlini, R. Salvadori. Memorie Acc. Lincei, serie 5ª, vol. II, p. 375.

Precipuo nostro scopo fu il vedere se e in quale misura si poteva ottenere una concentrazione dell'emanazione usando temperature diverse; istituimmo quindi due ordini di ricerche: l'uno per trovare la massima temperatura assoluta alla quale si otteneva un assorbimento completo dell'emanazione per parte del carbone; l'altro per vedere quale concentrazione in emanazione si poteva raggiungere a questa temperatura.

Le esperienze furono da noi eseguite a Larderello servendoci del gas fornito da uno dei più attivi soffioni (detto dell'ammoniaca), gas che senza alcun trattamento dà una dispersione di 12.000 volt ora coll'elettroscopio a campana da 9300 cm.^{3} (capacità elettrostatica dell'elettroscopio cm. 14.5).

Il dispositivo sperimentale usato era assai semplice: un piccolo gassometro di circa 3 litri di capacità veniva collegato ad un apparecchio composto di un tubo ad U a cloruro di calcio seguìto da un altro tubo ad U contenente il carbone, il tutto collegato a sua volta con un elettroscopio a campana e con una pompa pneumatica a mercurio; il tubo ad U contenente il carbone poteva essere immerso in una miscela refrigerante.

L'esperienza veniva condotta così: fatto il vuoto in tutto l'apparecchio e scaldato fortemente il tubo contenente il carbone onde questo abbandonasse i gas eventualmente occlusi, veniva introdotto lentamente il gas dal gassometro nell'apparecchio sino a che in questo fosse ristabilita la pressione ordinaria: si esaminava poi la radioattività del gas che riempiva la campana dell'elettroscopio.

Questo procedimento fu adottato tanto per il gas quale esce dal soffione, quanto per il gas residuo (ottenuto eliminando per gorgogliamento attraverso soluzione di potassa CO_2 ed H_2S), il quale ultimo possiede, proporzionalmente alla concentrazione subìta, una radioattività di 200.000 volt-ora; solo che nel caso del gas naturale fu introdotto fra il gassometro e il primo tubo ad U una torre contenente una pasta di $PbCl_2 + PbCO_3$ per trattenere l'idrogeno solforato, e nel caso del gas residuo al posto di questa torre si mise una boccia di lavaggio a potassa. Immergendo il tubo ad U col carbone nella miscela CO_2 solida + etere (— 77°) si ottenne in ambedue i casi nell'elettroscopio gas inattivo.

Provando col gas naturale e adoperando diversi miscugli refrigerauti si ottennero i seguenti risultati:

A temp. ord. il gas non perdeva nulla della sua radioattività
" 0° " " " " " "
" — 10° " " " " " "
" — 16° " perdeva il 50 % " " "
" — 20° " " " " " "
" — 77° " si dimostrava inattivo.

Dobbiamo a questo punto osservare che Rutherford in una lettera alla « Nature » 6 ottobre 1906 comunicava che l'aria caricata di emanazione perdeva la sua attività per passaggio sul carbone anche a temperatura ordinaria (1); affinchè non appaiono contradittori con tale asserzione, rileviamo espressamente che i nostri dati sono stati presi appena il gas era entrato nell'apparecchio, e che il riempimento di questo era fatto, per quanto lentamente, con una certa velocità in confronto a quella che si richiede per il verificarsi del fenomeno osservato da Rutherford; di più l'attività del nostro gas è tale (le misure venivano fatte col contasecondi) che piccole diminuzioni di attività non sono riscontrabili, nè, d'altra parte, ciò era necessario per l'indole delle nostre ricerche.

Stabilito così che delle temperature esperimentate quella di — 77° era la massima alla quale si verificava un assorbimento completo dell'emanazione per parte del carbone, si passò alla ricerca della quantità di gas che poteva venire disattivato per passaggio sul carbone a — 77°. A tale scopo fu usato il dispositivo precedente, ma invece del piccolo gassometro se ne adoperò un altro contenente circa 25 litri di gas privato di CO_2 ed H_2S. Operammo poi come precedentemente solo che appena stabilita la pressione ordinaria nell'apparecchio si tolse la comunicazione colla pompa e si lasciò continuare l'efflusso del gas, verificando di litro in litro l'attività del gas che usciva. Al 17° litro si osservò che il gas possedeva il 50 % della radioattività iniziale, e ritenendo con ciò il carbone saturo, fu sospeso il passaggio del gas.

Il peso di carbone impiegato era di circa 5 grammi.

Se ora si pensa che il gas residuo da noi adoperato è costituito essenzialmente da metano, idrogeno e gas nobili, tutti gas non molto assorbibili dal carbone e che la temperatura di — 77° non è molto bassa, si può fissare in 500 cm.^{3} al massimo (2) la quantità di gas trattenuta dai 5 gr. di carbone a quella temperatura. Riscaldando quindi il tubo ad U contenente il carbone, noi avremmo otteuuto un gas che in confronto al gas residuo iniziale possedeva una radioattività 34 volte $\left(\frac{17}{0,5}\right)$ maggiore, cioè di $34 \times 200.000 = 6.800.000$ volt-ora, e tale risultato appare abbastanza soddisfacente, quando si rifletta che esso può essere raggiunto con mezzi molto più comodi e meno costosi di quanto non si possa ottenere usando l'aria liquida.

Non è poi detto, e questo sarà deciso da ulteriori esperienze che ci proponiamo di istituire, che anche a temperature un po' più elevate di — 77° non si possa avere un buon rendimento nella concentrazione dell'emanazione e renderne quindi più facile l'ottenimento.

(1) Vedere a questo proposito il lavoro di R. W. Boyle, Jour. Phys. Chem. XII, 484, in cui vengono confermati i dati di Rutherford.

(2) Per avere un'idea del numero di cm.^{3} dei varî gas assorbiti alle varie temperature, v. J. Homfray, Zeit. f. phys. chem., Bd. LXXIV, 129.

Chimica. — *Sul tufo radioattivo di Fiuggi - Gas occlusi - Contenuto in radio ed uranio* (1). Nota dei dottori C. Porlezza e G. Norzi, presentata dal Socio R. Nasini.

Questo studio si riconnette in certo modo a un altro, compiuto dai professori Nasini e Levi (2) sulle acque di Fiuggi; dalle esperienze di questi autori risulta non solo che le acque stesse sono fortemente radioattive, ma che lo è grandemente anche il tufo tra cui le acque stesse scaturiscono; anzi fu tentata una concentrazione del prodotto radioattivo contenuto nei tufi stessi. Si presentava quindi come assai interessante lo studio dei gas occlusi in essi tufi, nonchè del contenuto di questi in radio ed uranio, e noi lo eseguimmo su due campioni dovuti alla gentilezza del comm. Casalini, presidente della Società Fiuggi; di tali campioni, uno portava la indicazione: « Pozzolana presso lo Stabilimento », l'altro: « Pozzolana delle Cave »; diciamo subito che essi si manifestarono in tutto e per tutto quasi identici, onde noi, nei risultati che esporremo, non faremo distinzione fra l'uno e l'altro.

Gas occlusi nel tufo. — Per ciò che riguarda questa parte delle nostre ricerche potevamo scegliere tra due vie: o calcinare la roccia in tubi di porcellana o di acciaio come hanno fatto Strutt (3) ed altri, ma questo metodo l'abbiamo scartato perchè troppo sommario, non ottenendosi così che la metà circa del gas occluso; oppure potevamo ricorrere alla disaggregazione chimica della roccia. È di quest'ultimo processo che noi abbiamo usufruito ispirandoci al metodo seguito da Ramsay (4) e che consiste nel disgregare la roccia mediante acido solforico. L'apparecchio da noi usato è, con qualche modificazione, quello di Ramsay: in un pallone della capacità di circa 1 litro venivano posti circa 200 gr. di tufo grossolanamente triturato, e il pallone stesso veniva chiuso con un tappo a due fori, nell'uno dei quali passava il tubo dell'imbuto (munito di robinetto a pozzetto di mercurio) adduttore dell'acido solforico, nell'altro foro passava un tubo che congiungeva il pallone ad un altro palloncino più piccolo tenuto raffreddato collo scopo di trattenere il liquido che distillava; il tutto era collegato ad una pompa pneumatica a mercurio. Prima di cominciare l'operazione il tufo veniva stottoposto nel

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(2) R. Nasini, M. G. Levi, *Studio chimico-fisico sulla sorgente di [Fiuggi presso Anticoli di Campagna.* Gazz. Chim. Ital. 1908, I, 190.

(3) J. Strutt, *Helium et radioactivité dans les mineraux rares et communs.* Le Radium, 1908, 202.

(4) W. Ramsay, *Proceedings of the Roy. Soc.*, vol. 58, pag, 82.

pallone stesso al trattamento con anidride carbonica onde eliminare la massima parte dell'aria ad esso aderente.

Il procedimento consisteva nel fare dapprima il vuoto in tutto l'apparecchio, e nel lasciare poi entrare dall'imbuto acido solforico concentrato e previamente bollito; si scaldava in seguito il pallone a circa 200° in bagno d'olio e si raccoglievano i gas sviluppati in una buretta a gas (1) estraendoli colla pompa. Il riscaldamento e l'estrazione del gas venivano prolungati fino a che si vedeva che nella buretta il gas non subiva più aumento.

Questo gas, composto prevalentemente da anidride carbonica, residuo inassorbibile e traccie di ossigeno ammontava a circa 25 cm.^{3} per ogni 200 gr. di tufo.

Passando all'analisi spettroscopica usufruimmo del metodo di Dewar (assorbimento con carbone alla temperatura dell'aria liquida) servendoci del seguente dispositivo: una buretta contenente il gas (già privato di CO_2 ed O) veniva congiunta con un tubo a calce sodata saldato ad un serbatoio contenente carbone di noce di cocco ed atto ad essere immerso nell'aria liquida; l'apparecchio terminava con un tubo di Geissler a elettrodi d'alluminio e il tutto era connesso ad una pompa a mercurio.

Si seguì il procedimento noto: fatto il vuoto nell'apparecchio e scaldato fortemente il serbatoio contenente il carbone, si introdusse il gas nell'apparecchio stesso, si immerse detto serbatoio nell'aria liquida e tanto lo si mantenne in questa finchè non accennò a scomparire nel Geissler lo spettro dell'azoto (apparso in principio); a questo punto onde essere sicuri che l'assorbimento per parte del carbone non fosse troppo spinto, si staccò, chiudendolo, il Geissler dall'apparecchio e si lasciò scintillare per circa un'ora affinchè gli elettrodi assorbissero le ultime traccie d'azoto rimaste.

Lo spettro fornito dal Geissler venne poi studiato sia servendosi di un comune spettroscopio, sia facendo fotografie con uno spettrografo a reticolo; però si dovette accertare che le righe costituenti quello spettro erano tutte dell'idrogeno e mancavano completamente sia quelle dell'argo, sia quelle dell'elio.

Poichè però risulta dalle ricerche di Collie e Ramsay (2) sui miscugli di elio e d'idrogeno, che affinchè l'elio si manifesti occorre una piccola pressione e che l'elio stesso sia il 10 % almeno del miscuglio, noi, onde evitare il pericolo che l'idrogeno potesse mascherare completamente altri gas presenti, cercammo di togliere le cause della presenza di idrogeno nel gas usando Geissler senza elettrodi, curando oltremodo l'essiccamento, e inserendo nell'apparecchio che serviva all'esame ottico un piccolo tubo ad ossido di rame. Con apparecchi adatti a questo scopo si fecero parecchie esperienze

(1) Ramsay si serviva di un gassometro ad acqua.

(2) Collie e Ramsay, Proc. Roy. Soc., 59, 257.

sul gas in esame, lasciando anche arrivare i tubi spettrali alla fluorescenza, permettendo cioè al carbone del serbatoio di esplicare tutta la sua azione, ma in nessun caso si ebbe indizio di elio; le ultime righe che restavano (appena visibili data la piccola pressione) erano quelle dell'idrogeno.

Infine, per decidere intorno alla presenza dell'elio si fece una prova più in grande. A diverse riprese (da 200 a 300 grammi per volta) si disgregò, nell'apparecchio accennato in principio, circa 1 kg. di tufo, si raccolse tutto il gas in una buretta e dopo avere eliminato O e CO_2, lo si sottopose al trattamento con aria liquida e carbone; benchè nel tubo spettrale la pressione si manifestasse ancora abbastanza piccola, si ottenne in questo caso evidente lo spettro dell'elio; evidentissime la riga gialla 5875,87 e la verde 5015,73.

Potrebbe a questo punto sorgere il dubbio che nelle ricerche precedenti non si fosse avuto indizio della presenza d'elio, perchè i nostri apparecchi non possedevano la sensibilità sufficiente per svelarne anche piccole quantità; a ciò possiamo però rispondere che alcuni degli apparecchi adoperati erano già stati usati per altre ricerche e si erano mostrati di grande sensibilità; di più due delle esperienze erano state fatte con un apparecchio costruito sul tipo di quello descritto dal prof. Piutti (1), apparecchio che ci aveva permesso di osservare la D_3 dell'elio in circa 4,5 cm.^{3} d'aria; esso possedeva quindi una sensibilità abbastanza rilevante.

Si conclude dunque che nel tufo di Fiuggi, pur così radioattivo, l'elio occluso si trova in piccolissima quantità; questo forse trova la sua spiegazione nel fatto che si tratta di una roccia porosa, facilmente disgregabile, sempre umida e quindi probabilmente lavata continuamente dall'acqua. La più gran parte dell'elio formatasi si libererebbe quindi facilmente; che del resto questo possa avvenire in molti casi è ammesso anche da Rutherford (2).

Contenuto in radio ed uranio del tufo. — Per determinare la quantità di radio fu usato il metodo di Strutt (3), il quale si fonda, come è noto, sulla misura della quantità d'emanazione fornita dalla roccia sciolta in opportuno solvente o disgregata e lasciata a sè per qualche tempo. Il metodo generale consigliato da Strutt è di prendere 50 gr. di roccia, disgregarli con carbonato sodico-potassico e fare due soluzioni della massa: l'una ottenuta trattando questa con acqua, l'altra sciogliendo in acido cloridrico il residuo di questa operazione. Nel nostro caso questo metodo si dimostrò di non comodo impiego e si seguì invece quest'altro: si fecero bollire 50 gr. di tufo con H Cl concentrato, si filtrò la soluzione ottenuta e il residuo, costituito prevalentemente da silice, si sottopose al trattamento con acido fluoridrico; ciò che rimaneva da questa soluzione si sciolse in gran parte in acido solforico diluito. Non si curò molto la completa soluzione del residuo del trat-

(1) A. Piutti, Gazz. Chim. Ital., vol. XL, 447.

(2) *Radioactive Transformations.* London 1906, pp. 188-189.

(3) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc., a. 1906, 472.

tamento con HCl perchè già dal citato lavoro dei professori Nasini e Levi risulta come tale residuo sia completamente radioinattivo. Le due soluzioni (cloridrica e solforica) vennero serbate in due palloni ben chiusi e lasciate a sè per circa 22 giorni, tempo più che sufficiente per ottenere praticamente il massimo d'emanazione.

Per misurare la quantità d'emanazione prodotta, si usarono press'a poco il dispositivo e il procedimento di Strutt. Il pallone contenente la soluzione veniva stappato e attaccato il più rapidamente possibile (onde evitare perdite di emanazione) all'estremità inferiore di un refrigerante la cui estremità superiore era collegata con un gassometro munito di bilanciere e pieno di acqua bollita; il gassometro stesso poi, mediante un tubo laterale (munito di robinetto a pozzetto di mercurio) cui era saldato un tubo ad anidride fosforica, comunicava con la campana di un elettroscopio nella quale era stato fatto il vuoto. Fatta bollire per un'ora la soluzione, si sospendeva, alla fine di questo tempo, la circolazione dell'acqua nel refrigerante, in modo che il vapore emesso dalla soluzione scacciasse tutto il gas dal pallone nel gassometro. Ciò ottenuto, si chiudeva la comunicazione del refrigerante col gassometro e si mandava il gas, dopo raffreddamento, nella campana dell'elettroscopio; mediante aria si ristabiliva poi la pressione atmosferica nella campana stessa. Dopo un intervallo di due ore, onde permettere al deposito radioattivo di formarsi, si faceva la misura di dispersione.

Affinchè le misure fossero esatte, bisognava però prima campionare l'elettroscopio; a tale scopo ci servimmo di un campione di pecblenda esistente in questo laboratorio. Servendosi del metodo di Patera [1], si determinò l'uranio contenuto nella pecblenda e si trovò che essa contiene il 55 % di uranio metallico. Se ne pesarono allora gr. 0,01, si sciolsero in acido nitrico diluito, si pose la soluzione in un pallone ben chiuso e la si lasciò a sè per 20 ore; alla fine di questo tempo si determinò, operando nel modo e coll'apparecchio descritti, la radioattività del gas estratto dalla soluzione. Si ebbe all'elettroscopio una caduta di 250,3 volt-ora [2] (detratta la dispersione normale).

Assumiamo per quantità di radio collegata ad 1 gr. d'uranio nei minerali il numero gr. $7{,}4 \times 10^{-7}$ trovato da Rutherford e Boltwood [3], adottato da Strutt e rimasto invariato anche dopo le esperienze di Soddy e Pirret [4] che trovarono per la pecblenda il solo 3 % di differenza. Con

[1] Classen, Ausgew. Meth. der Anal. Ch., I, 659.

[2] Strutt esprime la caduta delle foglioline in numero di divisioni all'ora; siccome però la curva di campionatura del nostro elettroscopio non è una retta, vale a dire ad ogni divisione non corrisponde una caduta costante del potenziale, noi abbiamo preferito esprimere i nostri dati in numero di volt per ora.

[3] Am. Journ. Sc., 1905, 35.

[4] Phyl. Magazine [6] 20, 345-49.

tale valore e ricordando che, giusta la nostra analisi, nei 0,01 gr. di pecblenda pesati son contenuti 0,0055 gr. di uranio, si trova che a questa quantità erano associati gr. $4{,}07 \times 10^{-9}$ di radio. Ora, poichè nelle 20 ore in cui è stata lasciata a sè questa quantità di radio ha prodotto il 15,3 % circa della quantità di emanazione con la quale sarebbe stato in equilibrio radioattivo, sarà $250{,}3 \times \frac{100}{15{,}3} = 1636$ volt-ora la caduta di potenziale che si sarebbe avuta se la soluzione fosse stata lasciata a sè per un tempo infinito. Da qui si calcola in gr. $2{,}487 \times 10^{-12}$ la quantità di radio che produrrebbe al nostro elettroscopio la caduta di un volt all'ora.

Per le soluzioni cloridrica e solforica sono stati ottenuti i valori (detratta anche qui la dispersione normale):

Soluzione cloridrica . . .	95,4	volt-ora
Id. solforica	5,1	volt-ora
Totale . . .	100,5	volt-ora

Si ha quindi una caduta di $\frac{100{,}5}{50} = 2{,}01$ volt-ora per 1 grammo di tufo. La quantità di radio contenuta in un grammo di tufo è quindi

$$2{,}01 \times 2{,}487 \times 10^{-12} = 5 \times 10^{-12}$$

grammi di radio, e questo contenuto è abbastanza rilevante se si pensa che una delle roccie più attive esaminate da Strutt, il granito del Capo, contiene: $7{,}15 \times 10^{-12}$ grammi di radio per grammo.

Volendo studiare in quale rapporto si trovavano nel tufo l'uranio e il radio, si cercò di fare una determinazione di uranio, operando ancora col metodo Patera, ma osservando le precauzioni suggerite da Bornträger (1). Secondo la nostra analisi, risulterebbe che in 250 grammi di tufo vi sono gr. 0,0019 di uranio, cioè $0{,}76 \times 10^{-5}$ gr. di uranio per grammo di roccia; dalla soprascritta qualità di radio si calcolerebbe invece $0{,}676 \times 10^{-5}$, e la relativa discordanza dei due numeri (trovato e calcolato) ammontante a circa l'11 % starebbe a indicare come la roccia sia assai antica, sebbene ancora non si sia raggiunto l'equilibrio radioattivo tra uranio e radio. Data la enorme difficoltà dell'analisi, non vogliamo però dare a quest'ultimo dato troppa importanza giacchè si tratta di quantità troppo piccola di fronte alla quantità di sostanza primitiva.

(1) V. Classen, loc. cit.

Chimica. — *Sulla disidratazione dei glicoli dell'anetolo e dell'isosafrolo.* Nota del dott. V. Paolini, presentata dal Corrispondente A. Peratoner.

Nel 1906, Paolini, Luzzi, e Balbiano (1), applicando all'isosafrolo (CH_2O_2):C_6H_3 . CH = CH . CH_3 la reazione con l'acetato mercurico, da Balbiano e Paolini già studiata su parecchie olefine (2), osservarono che, a seconda delle condizioni di esperienza, prendeva origine ora il glicole corrispondente (CH_2O_2):C_6H_3 . CHOH . CHOH . CH_3 = $C_{10}H_{12}O_4$, ed ora, invece, una anidride di questo, $C_{10}H_{10}O_3$. Un'osservazione simile venne anche fatta da Bernardini e Balbiano, e da Cirelli e Balbiano, rispettivamente, per il metil-isoeugenolo (3), e per l'asarone (4), con la sola differenza che qui i due prodotti, cioè il glicole e la corrispondente anidride, si formavano simultaneamente, predominando ora l'uno (metil-isoeugenolo), ora l'altra (asarone).

Questi prodotti anidridici, formati nell'azione diretta del solo acetato mercurico, vennero subito riconosciuti come composti carbonilici, e furono isolati infatti dai detti Autori principalmente in forma di semicarbazoni. Ma, successivamente, alcuni dei detti composti carbonilici poterono venire isolati, già come tali, da Balbiano e Paolini (5) nell'azione del cloruro di zinco sui puri glicoli, e questi Autori credettero allora di poterli caratterizzare come aldeidi, inquantochè i loro prodotti davano con l'acido benzol-solfo-idrossammico di Piloty la nota reazione Angeli-Rimini. Così, il liquido oleoso bollente a 135°-140°$_{12mm}$, da loro ottenuto nella disidratazione del glicole dell'anetolo, fu caratterizzato come aldeide p.metossi-idrocinnamica:

$$CH_3O . C_6H_4 . CHOH . CHOH . CH_3 \longrightarrow CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . CHO,$$

ed i prodotti ottenuti, analogamente, dai glicoli dell'isosafrolo e del metil-

(1) Gazz. chim. it., *36*, 268 (1906).
(2) » » » » 251 (1906).
(3) » » » » 276 (1906).
(4) » » » » 281 (1906).
(5) » » » » 291 (1906).

isoeugenolo, furono del pari interpretati come altrettante aldeidi idro-cinnamiche:

(CH_2O_2): $C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CHO$ (dall'iso-safrolo)
$(CH_3O)_2$: $C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CHO$ (del metil-isoeugenolo).

A un simile modo di vedere è però contrario il risultato avuto più recentemente da Tiffeneau e Daufresne (1) trattando il glicole dell'anetolo con acido solforico al 20 %. Infatti, il prodotto di questa reazione è un chetone. Ciò risulta in modo evidente dal fatto che i punti di fusione dell'ossima e del semicarbazone coincidono esattamente con quelli indicati da Wallach (2) per i corrispondenti prodotti dell'anisil-chetone $CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . CO . CH_3$, e, ulteriormente, ancora da ciò, che il prodotto di Tiffeneau e Daufresne, nella reazione di Lieben, dà jodoformio e acido metossi-fenil-acetico $CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . COOH$, mentre, trattato con ossido d'argento, fornisce soltanto acido anisico, lo stesso acido, cioè, avuto da Wallach nell'ossidazione dell'anisil-chetone con ipobromito sodico. Inoltre, il prodotto di Tiffeneau e Daufresne deve anche essere esclusivamente chetonico, giacchè non dà alcuna colorazione col reattivo di Schiff per le aldeidi.

Ora, a proposito di così stridente divergenza fra gli Autori francesi e quelli italiani sopra citati, occorre subito dire che Balbiano e Paolini (loc. cit., pag. 291) avevano anche considerata la possibilità che i prodotti di disidratazione dei loro glicoli fossero dei chetoni: p. es., che il prodotto dall'anetolo fosse etil-anisil-chetone (I) oppure anisil-acetone (II):

$$CH_3O . C_6H_4 . CHOH . CHOH . CH_3$$

$$CH_3O . C_6H_4 . \overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{CH}} . CH . CH_3 \begin{cases} \nearrow \text{(I) } CH_3O . C_6H_4 . CO . CH_2 . CH_3 \\ \searrow \text{(II) } CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . CO . CH_3 \end{cases}$$

Soltanto, si concluse allora per la natura aldeidica di quei prodotti, avuto riguardo al fatto che essi davano la reazione Angeli-Rimini, la quale, come è noto, appartiene esclusivamente alle aldeidi.

Tale conclusione era però logicamente erronea, chè si estendeva più di quanto non consentissero i risultati delle esperienze. Il solo fatto di avere constatato la reazione Angeli-Rimini sopra prodtti con punto d'ebollizione compreso per lo più fra cinque gradi, non poteva invero autorizzare a ritenere quei prodotti come pure aldeidi; e finchè sopra di essi non si fosse fatta altra ana-

(1) Compt. Rend., *144*, 1354 (1907).
(2) Annalen, *332*, 317 (1904).

lisi che quella elementare, o altra reazione all'infuori di quella con l'idrossilammina o con la semicarbazide, è proprio evidente che la simultanea coesistenza di chetoni (isomeri con quelle aldeidi) non poteva logicamente escludersi. Tanto meno sarebbe poi da parlarsi di un prodotto *esclusivamente aldeidico*, quando si consideri, da un canto, che la reazione Angeli-Rimini, applicata ai prodotti di disidratazione di Balbiano e Paolini, ne lasciava sempre inalterata una quantità notevole, e dall'altro, che l'ossidazione, p. es., dei supposti prodotti aldeidici dall'isosafrolo e dall'anetolo, lungi dal condurre ai corrispondenti carboacidi, con lo stesso numero di atomi di carbonio, ossi-metilen-idrocaffeico, e, rispettivamente, p. metossi-idrocinnamico, forniva, inverosimilmente, solo gli acidi piperonilico e anisico, proprio quelli, cioè, che appunto si ottengono, secondo Wallach (loc. cit., pagg. 325 e 333), nell'ossidazione dei chetoni, isomeri con le aldeidi anzidette:

$$CH_2O_2 : C_6H_3 . CH_2 . CO . CH_3 \longrightarrow (CH_2O_2) : C_6H_3 . COOH$$
$$CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . CO . CH_3 \longrightarrow CH_3O . C_6H_4 . COOH.$$

Avuto riguardo a tutto ciò, e tenendo altresì conto che le condizioni adottate da Tiffeneau e Daufresne per la disidratazione del glicole dell'anetolo (riscaldamento con acido solforico al 20 %) non coincidono con quelle sperimentate da Balbiano e Paolini (riscaldamento a 130-140° con cloruro di zinco), l'idea più ovvia sulla natura dei prodotti ottenuti da questi ultimi sarebbe quella che essi non rappresentino nè dei puri chetoni, nè delle pure aldeidi, ma soltanto delle mescolanze di composti aldeidici e di composti chetonici, sulle quali però, data la loro isomerìa, non può la sola analisi elementare fare sorgere alcun sospetto.

Viceversa, Balbiano, in risposta al citato lavoro di Tiffeneau e Daufresne, ha creduto (1) di dovere insistere nella primitiva veduta di Balbiano e Paolini, sostenendo che il prodotto di disidratazione dei due glicoli, α e β, dell'anetolo, anche se ottenuto mediante acido solforico al 20 %, è unicamente aldeide p.metossi-idrocinnamica. Egli muove finanche agli Autori francesi l'appunto di non avere applicato al loro prodotto la reazione Angeli-Rimini, giacchè allora essi « si sarebbero accorti che l'interpretazione, da loro escogitata, della « reazione, non regge all'esperienza, perchè il prodotto di disidratazione non « è un *chetone*, ma un'*aldeide* ».

Se, per le ragioni sopra discusse, io avrei già nel 1906 inclinato a considerare i prodotti miei e di Balbiano soltanto come miscugli di aldeidi e chetoni, tanto meno potevo ora condividere il modo di vedere di Balbiano, osservando, che il ragionamento su cui esso si fonda è logicamente difettoso, e che egli trascura d'altronde alcuni fatti, già resi noti da Wallach e dagli

(1) Questi Rendiconti, XVII, 259 (1908).

stessi Tiffeneau e Daufresne, nei quali fatti si contiene la prova migliore che il suo prodotto (di disidratazione) dai glicoli dell'anetolo è sostanzialmente anisil-chetone. Così Balbiano, con i suoi recenti tentativi (loc. cit.), del resto infruttuosi, diretti ad ottenere sinteticamente l'aldeide p.metossi-idrocinnamica (che dovrebbe essere identica col suo prodotto di disidratazione), mostra di ignorare che quest'aldeide era stata già ottenuta da Fourneau e Tiffeneau (1). Ed è invece ben degno di nota che il semicarbazone di questa aldeide fonde a 184°, laddove il semicarbazone ottenuto da Balbiano dai suoi prodotti di disidratazione fonde solo a 175-176°. Tiffeneau e Daufresne non hanno mancato di rilevare questa discrepanza, giacchè anche nel lavoro di Balbiano e Paolini si trovava indicato, per il semicarbazone suddetto, presso a poco lo stesso punto di fusione, cioè 174-175°; ed anzi, Tiffeneau e Daufresne aggiungono che un tal punto di fusione è invece quello stesso indicato nella letteratura per il semicarbazone dell'anisil-chetone. Ma oltre a ciò, la p.metossi-idrocinnamaldeide di Fourneau e Tiffeneau, ossidata da Daufresne (2) con ossido d'argento, fornì il corrispondente carboacido a C_{10}, fusibile a 101°, e non acido anisico, mentre, nelle medesime condizioni, il prodotto di disidratazione di Tiffeneau e Daufresne diede soltanto acido anisico. E soltanto acido anisico avevano parimenti ricavato Balbiano e Paolini nel trattamento analogo della loro supposta aldeide con ossido d'argento (loc. cit., pag. 295).

A questi risultati sperimentali Balbiano non contrappone recentemente nè alcun fatto nuovo, nè alcuna parola di critica, e soltanto egli crede di poter concludere che « il prodotto di disidratazione dei glicoli derivanti dall'ane-« tolo è un aldeide, ed è l'unico prodotto che si forma », valendosi del seguente ragionamento. Dopo avere applicato al suo prodotto la reazione Angeli-Rimini, rimane indietro una sostanza di natura carbonilica, la quale si può facilmente ricuperare sotto forma di semicarbazone. Questo semicarbazone ora ottenuto fonde identicamente a 175-176°, come quello che si ricava dal prodotto non ancora trattato con acido di Piloty, e per ciò, esso è, secondo Balbiano, il semicarbazone dell'aldeide. Infatti — egli aggiunge — anche l'olio, di natura carbonilica, che si ricupera, per estrazione con etere, dal liquido in cui avvenne la reazione Angeli-Rimini, anche quest'olio, che dà semicarbazone fusibile a 175-176°, se viene trattato con acido di Piloty, fornisce, pur esso, acido idrossammico. È però molto facile vedere dove si nasconde il sofisma. Supposto infatti che il prodotto di Balbiano sia in maggior parte anisil-chetone, e solo in piccola parte l'aldeide isomera, p.metossi-idrocinnamica; e ammesso, inoltre, che una parte dell'aldeide possa sfuggire una prima volta — specialmente per il modo di operare — alla reazione Angeli-Rimini, il risultato non sarebbe diverso da quello che infatti ottiene

(1) Compt. Rend., *141*, 662 (1905).
(2) Compt. Rend., *144*, 1356 (nota).

Balbiano. Dopo che una parte dell'aldeide avrebbe reagito con l'acido del Piloty, rimarrebbe indietro tutto il chetone, ancora commisto tuttavia a una certa quantità di aldeide, e da questo olio residuale si avrebbe per ciò reazione tanto con la semicarbazide quanto con l'acido del Piloty. Il fatto che il semicarbazone di Balbiano, comunque preparato, o direttamente dall'olio di partenza, o da quello riottenuto dopo trattamento con acido di Piloty, e cristallizzato anche frazionatamente, mostra sempre il p. f. 175-176°, che è quello del semicarbazone dell'anisil-chetone, non ha nulla di strano, se l'aldeide contenuta nel prodotto di Balbiano è solo in piccola quantità, e se il suo semicarbazone non è così insolubile come quello dell'anisil-chetone.

Ognuno vede che, per potersi venire alla conclusione che Balbiano ha già tratto dalle sue esperienze, la reazione Angeli-Rimini non andava applicata solo all'olio che si ricupera, per estrazione con etere, dopo un primo trattamento con acido di Piloty, ma, principalmente, al prodotto carbonilico ricavabile dall'idrolisi del semicarbazone fondente a 175-176°. Solo avendo reazione positiva su questo prodotto, si sarebbe potuto legittimamente affermare che il composto carbonilico, a cui corrisponde un tal semicarbazone, è un'aldeide. Diversamente, non è affatto da escludere che nel prodotto di partenza, così come nell'olio ricuperato dopo trattamento con acido di Piloty, coesistano in ogni caso *due* diverse sostanze: una, aldeidica, che dà la reazione Angeli-Rimini, ed una, chetonica, che fornisce un semicarbazone fusibile a 175-176°. E poichè, dunque, la natura aldeidica del prodotto di Balbiano non può ragionevolmente fondarsi che soltanto sulla reazione positiva con l'acido del Piloty, e non su quella con la semicarbazide (1), così, l'insieme dei lavori francesi e italiani anzidetti tenderebbe piuttosto a discreditare la reazione Angeli-Rimini; giacchè, in chi pensi che il prodotto di disidratazione avuto da Balbiano, e che egli considera come aldeidico in quanto reagisce con l'acido di Piloty, sia stato ottenuto dal glicole dell'anetolo proprio nelle condizioni nelle quali Tiffeneau e Daufresne hanno dimostrato, e inoppugnabilmente, che si forma invece anisil-chetone, può, seppure non formarsi la convinzione, almeno nascere il sospetto che la bella reazione di Angeli non sia esclusiva delle aldeidi, ma appartenga anche a qualche chetone.

Essendo interessato alla presente quistione come antico collaboratore di Balbiano, e non credendo, dopo quanto ho sopra discusso, di potere integralmente accettare la conclusione sulla quale egli di recente e da solo ha invece insistito, mi sono proposto il còmpito di esaminare più da vicino la natura dei prodotti carbonilici che, in varie condizioni, si ottengono disidratando i glicoli dell'anetolo e dell'isosafrolo.

(1) Chè anzi — come ho sopra rilevato — il semicarbazone descritto da Balbiano fonde a 175° come quello dell'anisil-chetone, e non a 184° come quello dell'aldeide p. metossi-idrocinnamica.

Così, in riguardo alla validità della reazione Angeli-Rimini, come caratteristica delle aldeidi, ho potuto completamente eliminare qualsiasi dubbio, e, in base ai risultati delle mie esperienze (1), posso senz'altro affermare che, nelle condizioni indicate da Tiffeneau per la disidratazione del β-glicole dell'anetolo, si ottiene un prodotto che è veramente da considerarsi come *puro* anisil-chetone. L'ossima ed il semicarbazone di questo prodotto mi fondevano infatti, rispettivamente, a 65-66° ed a 195°, vale a dire, esattamente ai punti indicati nella letteratura per i corrispondenti prodotti dell'anisil-chetone. Il prodotto, da cui io ottenni tali derivati, *non dava* la reazione Angeli-Rimini.

Oltre a ciò, io sono in grado di chiarire la sorprendente discrepanza fra i risultati di Tiffeneau e Daufresne e le conclusioni di Balbiano. Essa è da spiegarsi semplicemente con ciò, che Balbiano, pur disidratando, come Tiffeneau e Daufresne, il β-glicole dell'anetolo con acido solforico al 20 %, dovette, tuttavia, in fatto di *temperatura*, non trovarsi nelle medesime condizioni degli Autori francesi. Benchè le mie esperienze a questo proposito riflettano invece i derivati del glicole dell'isosafrolo, esse non sono, per questo, meno istruttive. Effettuando la disidratazione di questo glicole (15 gr.) con acido solforico al 20 % (50 cmc.), e riscaldando alcune ore (3-4) *soltanto a bagno-maria*, io ho ottenuto un prodotto che è da considerarsi come *puro* piperonil-chetone $(CH_2O_2) : C_6H_3 . CH_2 . CO . CH_3$. Esso *non dà* la reazione Angeli-Rimini, e, trattato con idrossilamina e con semicarbazide, fornisce due prodotti, fusibili, rispettivamente, a 87° e a 163°, cioè ai punti indicati (Wallach, loc. cit., pag. 317) per l'ossima e per il semicarbazone del piperonil-acetone. Il prodotto carbonilico rigenerato, per idrolisi, dal semicarbazone fondente a 163°, corrisponde inoltre in tutti i suoi caratteri al piperonil-acetone (2).

Se, invece, il glicole dell'isosafrolo si disidrata per riscaldamento con cloruro di zinco a 130°, o per ebollizione prolungata con acido solforico al 20 %, allora, accanto al chetone ora detto, che in ogni modo prepondera, si forma anche, costantemente, dell'aldeide. Questa si riconosce sùbito dal fatto che il prodotto immediato della disidratazione reagisce, in questi due casi, con l'acido del Piloty: ma la sua scarsa quantità (5 % circa) si deduce anche sùbito dal bassissimo rendimento in acido idrossammico, il quale rendimento non è imputabile a una reazione incompleta con il detto acido di Piloty, bensì unicamente al fatto che il prodotto principale della reazione è, in ogni caso, il piperonil-chetone. Difatti, dopo avere applicato al prodotto grezzo la rea-

(1) Queste verranno descritte estesamente nella Gazzetta chimica italiana.

(2) P. eb. $151°_{10\ mm.}$, $d_{20°} = 1{,}205$, $n_D = 1{,}5428$ a 20°. Ossidato a bassa temperatura con ipobromito sodico, vale a dire nelle condizioni adottate da Wallach (loc. cit., pag. 333), fornisce con buon rendimento gli stessi prodotti indicati da questo Autore, cioè, acido piperonil-acetico fondente a 128°, e acido piperonilico fondente a 228°.

zione Angeli-Rimini, per estrazione con etere si ricava, e in quantità assai vicina a quella del prodotto di partenza impiegato, un olio che non addiziona affatto il nitrossile, e che, nel suo contegno, corrisponde esattamente al piperonil-acetone.

Un fatto simile deve certamente verificarsi anche nella disidratazione dei glicoli dell'anetolo, quando questa si effettui non per semplice riscaldamento con H_2SO_4 al 20 %, ma per *prolungata ebollizione* con lo stesso acido, come Balbiano ha appunto fatto. E per ciò, ripeto, si comprende benissimo come allora, accanto all'anisil-chetone, preponderante, da Balbiano erroneamente scambiato per aldeide p.metossi-idrocinnamica, si formi anche una certa quantità di questa aldeide.

Chimica. — *Apparecchio a lavorazione continua per distillazioni frazionate nel vuoto.* Nota del prof. Luigi Francesconi e di Emilio Sernagiotto, presentata dal Corrisp. L. Balbiano.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Botanica. — *Sulla fioritura autunnale nell'Olea europaea* L. Nota di C. Campbell, presentata dal Socio R. Pirotta.

Da tempo la mia attenzione si è fermata a considerare numerose piante di olivo che in determinate località e quasi costantemente, dopo la fioritura e fruttificazione primaverile, presentano una fioritura autunnale, con allegagione del fiore, e mancata maturazione del frutto per le contrarie condizioni della stagione.

Il fenomeno in sè, se non strano, presenta un certo interesse, e la necessità di seguirlo per qualche anno per studiarne la fenomenologia mi si presentò tosto, pensando che sarebbe stato utile estendere le osservazioni anche alle altre piante affini della famiglia delle *Oleaceae*. Ho potuto così accertare come la fioritura autunnale per quanto raramente, si presenti nel genere *Phyllirea*, e più facilmente nel genere Ligustrum, *Ligustrum vulgare* L.

Le prime notizie sulla fioritura autunnale nell'olivo devono indubbiamente cercarsi nel Petagna (1) che della 5ª specie del genere *Olea*, dà la seguente descrizione:

« 5ª *Olea cajetana,* fol. ovato-lanceolatis, floribus racemosis, nobis.

(1) V. Petagnae, *Institutiones Botanicae*, Tomus II, pag. 19. Neapoli, 1787.

« Singularis est haec *Oleae species*, quae in olivetis Venafranis occurit, appelaturque vulga: *Ulivo gaetano*. Arbor sempervirens, semperque florens. Inflorescentia racemosa, inque racemis conspiciuntur variae aetatis fructus a diverses florescentiae tempore provenientes; suntque turdorum esca ».

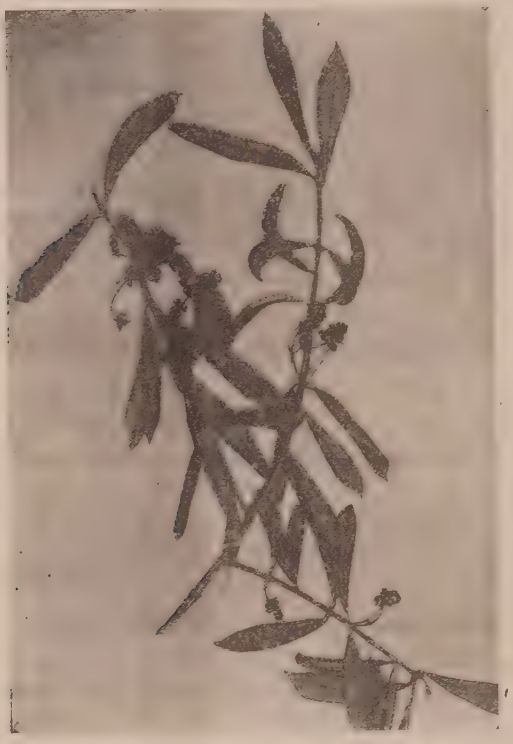
Dopo il Petagna, se ne occupò il Lucenteforte (1) che delle 18 varietà di olivi di cui dà la descrizione, parla dell' Oliva gaetana dicendola rara a Venafro, e poi di una varietà di S. Anna, ossia bifera, di cui così ne scrive:

« Questa varietà fiorisce due volte l'anno, ed arreca due diversi frutti; il primo assai grosso e lungo, più doppio nella base dove termina con una spezie di capezzolo come nella *rossuola*, e sostenuto da fermo lungo e glanduloso peduncolo, il quale matura nel dicembre: l'altro piccolo rotondo simile ad una bacca di ginepro, il quale matura in aprile. Questa varietà sebbene curiosa non è di pregio nè per la quantità, nè per la qualità dell' olio. Cinque alberi ne ho trovati ne' Venafrani uliveti e tutti di aspetto miserabile, forse perchè recando due diverse ulive, e quelle che dovrebbero maturare di aprile essendo meno facile a cadere nel dicembre, quando si fa l'ordinaria raccolta, il colono colla sferza maltratta l'albero assai. Nella Rocchetta, villaggio vicino alla sorgente del Volturno, dicesi esservene una pianta in un fondo del cavaliere Battiloro, ed un' altra ne ho veduta in Rocca d' Evandro villaggio vicino a S. Germano in un fondo del sig. Paglioli. Sapendo io che da Venafro era stata una pianta di siffatta maniera trasferita nel Real Orto botanico di Napoli, per cura del sig. Leopoldo Pilla, oggi professore di mineralogia nella Pisana Università, ne interrogai il signor cavaliere D. Michele Tenore, direttore di quell'Orto e presidente della Reale Accademia delle Scienze in Napoli, il quale mi onorò di sua risposta nei termini seguenti:

« Dopo che il ch. Vincenzo Petagna ebbe descritta come specie diversa dalla comune quella che egli dice *Olea cajetana*, la nostra attenzione si rivolse a rintracciare questa pianta, per verificare se fosse realmente una specie, ovvero una semplice varietà della comune. Il signor Pilla riuscì a rinvenirla negli uliveti Venafrani, e noi demmo spesa perchè fosse innestata e trasferita nell' Orto Botanico. Così ci siamo assicurati della identità della specie. L'essere bifera avviene come della vite, e di altre simili varietà capaci di fiorire e fruttificare diverse riprese in un determinato periodo ». Su di questa maniera di ulivo non saprei dare altro giudizio dopo quello dell' illustre cavaliere, epperò ho esposto il fatto senza altra osservazione: soltanto ripeto non essere questa maniera tale da porvici molta cura perchè poco proficua. Esisterà poi l' ulivo di ogni mese? Nelle mie ricerche ho trovata una pianta in un oliveto della prebenda canonicale sotto il titolo di S. Cristina, metà carica di ulive nere nel mese di dicembre, e metà carica

(1) F. Lucenteforte, *Gli ulivi di Venafro*. Napoli, 1843, pag. 54 e 57.

di ulive verdi che anneriscono in aprile. In questa pianta le ulive eran diverse da quelle dette di sopra, perchè l'una e l'altra sorta eran tonde; ma ciò non può far supporre altro che essere la una varietà, ma sempre biflorente (1). Nella solitudine di Piedimonte d'Alife vidi nel giorno 16 settembre 1839 una piantolina d'ulivo dell'età di circa anni dodici a quanto appariva, carica di ulive della fioritura di aprile, e le ulivelle dei fiori pochi giorni prima caduti, la quale pianta è la sesta in ordine a man sinistra



Oliva Gaetana (da indolcire).

Fig. 1.

andando dal Convento di P. P. Pascalini al conventino. Dunque sempre mi è toccato vedere sopra la stessa pianta ulive e fiori, ulive ed ulivelle, ulive nere e verdi, ma non mai ulive ulivelle e fiori, ulive fiori e migna, e via discorrendo; lo che mi fa conchiudere essere falso ciò che dicesi dell'uliva d'ogni mese. E poi se l'uliva per maturare deve contare in questi luoghi almeno sei mesi, come un albero potrà mai più di due volte mignolare e fiorire? ».

(1) È probabile che tale pianta fosse stata innestata con due varietà a maturazione diversa. — C. C.

Delle pubblicazioni citate dal Lucenteforte del dott. Sannicola negli « Annali Civili del Regno » e nel « Giornale economico di Lecce » non ho potuto avere visione.

Il prof. M. Tenore così ne scrive nella sua « Sylloge » (1):

« *Olea* B. *bifera. Olea cajetana.* Petagn., Inst. Bot., tom. 2°.

« In collibus maritimis sponte provenit; abunde al Bosco di Ginosa a Termiti, al Gargano, nel principato Citeriore: vulgo Olivastro.

Oliva per olio (coltivata nella regione dell'Olivo Gaetana e senza una speciale denominazione).

Fig. 2.

« B., in agro Venafrano.

« Obs. Var. 13. B. bis vel ter quotannis floret, unde in eandem planta variae aetatis fructus a diverso florescentiae tempore provenientes conspiciuntur. Ceterum foliis aliisque characteribus ab O. europaea specie hand differre vedetur. Repetiti vicibus per plures annos a me, et a caeteris florae neapolitanae scrutatoribus frustra quaesita, singularis haec Oleae species vel varietas, fortuito casu solertissimi scientiarum cultori D. Leopoldo Pilla, proximo superiori autunno obviam venit, in pago Venafrano ditionis, quod Giorlano vocant. Quum ejusdem dilectissimi juvenis studio in Hortum Re-

(1) Tenore M, *Sylloge plant. vascular. Florae Neapolitanae.* Neap. 1831.

gium fuerit haec planta translata, et cl. Petagnae de eadem observationes in posterum ad tractatum revocare, nec non ejusdem characteres accuratiori examini subjicere occasionem praebebit ».

* * *

Dalle citazioni degli autori che ebbero ad occuparsi della fioritura autunnale nell'olivo, si vede chiaramente come del fatto non si avesse un concetto ben fisso e tanto meno sicuro, tendendo ad attribuirlo a natura individuale piuttosto che a speciali proprietà, in dipendenza di speciali condizioni biologiche, e ritenendola piuttosto propria e costante in alcuni individui.

Il Tenore pure paragonando la fioritura autunnale nell'olivo a quella che si avverte in altre piante, ritenne trattarsi di una varietà di olivo a fioritura autunnale costante.

È strano però come tutti coloro che se ne occuparono, limitassero il proprio studio a poche piante di una varietà estesamente ed intensamente coltivata altrove. Infatti, mentre a Venafro si trovano poche piante di Oliva Gaetana, nel Circondario di Gaeta la varietà è più o meno diffusa dovunque, ed in alcuni punti forma il principale e quasi esclusivo reddito, e tra i coltivatori la fioritura autunnale viene da tempo designata col nome di « falsa fioritura ».

Dalle notizie date dai citati autori, risulta come la fioritura autunnale non si manifesti esclusivamente nella varietà Gaetana, e tale constatazione, con osservazioni continuate, ha personalmente riscontrata esatta, per quanto essa si manifesti più intensa, e quasi esclusiva (1) nella varietà Gaetana. È naturale quindi assegnare all'Oliva Gaetana proprietà che la differenziano dalle altre varietà coltivate nella stessa regione.

* * *

Le opinioni che si hanno sulle cause che possono determinare in una pianta l'emissione maggiore o minore di fiori e la stessa fioritura autunnale, sono poco concordi, per quanto sia generalmente ammessa l'influenza di speciali condizioni biologiche.

Si sa, come lo stato di nutrizione abbia una notevole influenza, e come, per es., l'acido fosforico, o una diminuzione di azoto, conducano ad una fioritura precoce (Müller Thurgau, Benecke ed altri). Che le abbondanti fioriture siano dovute a concentrazione di carboidrati, per perdita nella pianta naturale od artificiale dei frutti ancora acerbi dell'annata precedente (Loew). Che un irregolare andamento nelle stagioni porti ad abbondante fioritura e a fioritura autunnale. Che mentre siccità e luce favoriscono la formazione

(1) Nei Circondari di Sora e Gaeta che ho avuto campo di ripetutamente ed attentamente studiare. — C. C.

dei fiori, umidità ed ombra favoriscano la vita vegetativa (Möbius). Che nella formazione dei fiori abbia prevalenza la nutrizione aerea (assimilazione) su quella radiale (acqua e sali) (Fischer); ciò che dimostrerebbe esatto il concetto che rotto l'equilibrio tra nutrizione organica ed inorganica, in favore della prima, si abbia la formazione dei fiori (Beneke, Goebel), e presso a poco simile è l'opinione di altri biologi.

Va notato come la rottura di equilibrio, che generalmente è addebitata a condizioni esterne ed interne anormali, possa talora essere dovuta a causa parassitaria, da determinare ancora la fioritura autunnale (Montemartini).

Considerando ora ciò che si nota nelle piante e condizioni ove si manifesta la fioritura autunnale nell'olivo, e precisamente:

che essa non si manifesta nella stessa pianta tutti gli anni, ma solo a seguito di forti e prolungate siccità, nelle esposizioni di mezzogiorno, mentre in quelle nordiche il fenomeno non apparisce, o molto raramente;

che generalmente e più specialmente si manifesta la fioritura autunnale nelle piante coltivate negli orti, nelle vicinanze delle case coloniche, nella parte a' valle delle vie rotabili (più raramente), e generalmente dove le condizioni di vita non siano eccessivamente grame;

che si nota quasi costantemente in piante con poco o punto prodotto primaverile, apparendo talora sullo stesso grappolino fiorale che porta il frutto primaverile;

che nelle identiche condizioni le varietà che tendono a dare la fioritura autunnale sembrano quelle a frutto più sviluppato, che generalmente viene usato per salamoia.

Apparisce così chiaramente come la fioritura autunnale sia in dipendenza di condizioni speciali per nutrizione e umidità del terreno, in quanto sia negli orti, lungo i torrenti, o sotto le vie, alle prime pioggie d'autunno il terreno si trova in condizione di assorbire una maggiore quantità d'acqua.

Come spiegazione del fenomeno si può con probabilità ritenere che con la caduta precoce del frutto, nell'Oliva Gaetana più facile che in altre varietà, per la sua poca resistenza alla siccità, con l'accumularsi degli idrati di carbonio nella pianta, venga a determinarsi la successiva abbondante fioritura, e che per un fenomeno di estivazione apparisce in autunno anzichè in primavera.

Resta così assodato come la fioritura autunnale nell'olivo non sia un fatto costante e tanto meno proprio di determinate piante, ma dipenda da speciali condizioni biologiche e di varietà, rendendo ancora evidente come una pianta cresciuta in condizioni diverse di nutrizione, rappresenti molto spesso un organismo con proprietà distinte da considerarsi nei riguardi colturali.

È interessante ancora notare, come nella fioritura autunnale avvenga la quasi completa allegazione del grappolino fiorale, ciò che ben raramente si nota in primavera, e che quindi nelle speciali condizioni della fioritura au-

tunnale, si abbiano condizioni più favorevoli alla fecondazione e allegagione del fiore.

Per la pratica è utile accertare l'influenza di speciali condizioni sopra speciali varietà di olivo, e quindi l'utilità che le singole varietà vengano accuratamente studiate nei riguardi biologici oltre che morfologici, onde ritrarne quegli ammaestramenti che possono essere guida sicura nella scelta di una varietà per una determinata contrada.

Agronomia. — *Contributo sperimentale alla questione dei rapporti fra peso e volume delle sementi ed il rendimento vegetativo al raccolto* (1). Nota del dott. Vittorio Nazari, presentata dal Socio R. Pirotta.

La questione dei rapporti fra peso e volume dei semi, specialmente dei cereali, sia dal punto di vista colturale, che selettivo, ha da molto tempo attratto l'attenzione degli scienziati e degli agricoltori; per cui, senza risalire alle prime ricerche sperimentali e alle considerazioni pratiche e teoriche, a partire dal primo serio contributo del Marek (2), per non citare che le più notevoli, abbiamo quelle del Hellriegel (3), del Wolny (4), del Rimpau (5), del Ringelmann (6), del von Rümker (7), dell'Edler (8), del Lyon (9), dello Stiegell (10), del Quante (11).

Tuttavia le eventuali correlazioni inerenti ai suddetti caratteri, non sono ancora così definite da escludere la necessità di ulteriori esperimenti e determinazioni per i singoli casi; tanto più che trattasi di caratteri biometrici, cioè di natura statistica, l'accertamento fattivo dei quali è in ragione diretta della somma degli elementi raccolti.

Infatti il peso ed il volume dei cereali costituiscono due caratteri, che possono servire tanto come dati colturali, quanto come criterî selettivi.

E propriamente, essi costituiscono:

a) caratteri correlativi di selezione;

b) caratteri analitici di classificazione e coltivazione.

(1) Campo sperimentale del Presidio di Roma.

(2) Das Saatgut und dessen Einfluss auf Menge und Güte der Ernt. Wien, 1875.

(3) Beiträge zu den naturwiss. Grundlagen des Akerbaus. Braumschweig, 1883.

(4) Saat und Pflege der Landw. Kulturpflanzen. Berlin, 1885.

(5) Jahrbuch der deut. Landw. Ges. 1890, 74 e segg.

(6) Journal d'Agriculture pratique, II, 47, 735 e segg.

(7) Fühling's Landw. Zeitung. 1898, 7-8.

(8) Deutsche Landw. Presse, 1900, 99.

(9) U. S. Dpt. of Agr., Bureau of Plant Industry, Bull. 78.

(10) Oest.-Ung., Zeitschr. für Zuckerind. u. Landw., 1907, 677 e segg.

(11) Zeitschr. der Landwirtschaftskam. für die Prov. Schlesien, 1910, 29.

Bisogna però distinguere riguardo al peso: il *peso assoluto*, riferito di solito a 1000 grani, dal *peso specifico* e da quello di *volume*, riferito ad un litro. Per le nostre considerazioni basta tener presente il peso assoluto, il quale, del resto, solo ha importanza intrinseca teorica e pratica, perchè esso ci dà un criterio diretto sulla germogliazione potenziale e sulla quantità delle sostanze di riserva.

Il volume si intende, a sua volta, riferito alla forma, cioè, in pratica, alla grossezza dei semi.

Riguardo poi alla selezione, che esorbita dal presente studio, si può dire, senz'altro, che il peso ed il volume formano due caratteri correlativi nello stesso senso (1), per i quali, tralasciando del valore pratico delle correlazioni in genere, si può dire col Naldron (2), che noi manchiamo di dati precisi intorno alla portata ed al valore comparativo loro.

Invece, rispetto alla coltivazione è oramai entrato nel dominio della pratica agricola il concetto, fisiologicamente giusto, dell'influenza favorevole dei caratteri, peso e volume delle sementi, sui raccolti dei cereali in particolare.

Su tale concetto sono fondati due tipi di cernitori meccanici, che, più o meno perfezionati e complessi, operano la separazione dei semi secondo il volume o secondo il peso. Tipo dei primi è il cernitore ad alveoli, Marot N. 7; dei secondi, la centrifuga svedese modificata dal Fruwirth o quella Kaiser. Sul valore di tali apparecchi abbiamo le succitate esperienze del Ringelmann e del Quante, per il cernitore Marot e le centrifuga Kaiser rispettivamente. In un caso e nell'altro, l'effetto della cernita, in volume ed in peso, venne positivamente accertato, e ne venne determinata la portata ed il rendimento.

Ciononostante, era interessante:

a) stabilire ulteriori confronti sperimentali tra la cernita in volume ed in peso, confermando la superiorità di questa;

b) conoscere il comportamento alla cernita meccanica in volume ed in peso, di una semente tipica per l'Italia, come il frumento di Rieti.

Queste le ragioni di alcune esperienze eseguite al Campo sperimentale del Presidio di Roma, nel 1910.

Parcellazione.

Parcella $1 + 3 + 5 + 7 + 9 =$ mq. 587,95. = seminate con frumento di Rieti, separato col cernitore Marot.

(1) Fruwirth, Die Züchtung der Landw. Kulturpflanzen, Zu. A., IV, 131. Berlin, 1910.

(2) The American Naturalist, XLIV, 48 e segg.

Parcella 2 + 4 + 6 + 8 = mq. 477,795. = seminate con frumento di Rieti, separato colla centrifuga Kaiser.

Terreno argilloso, compatto, povero.
Lavorazione normale;
Concimazione »
Semina »
Vegetazione »
Raccolta »

Risultati.

	Prodotti complessivi Kg. totale	= grano	= paglia	Prodotti per Ettaro Qli. totale	= grano	= paglia
Rieti cernito per volume (Marot)	490	110	380	83,31	18,70	64,61
Rieti cernito per peso (Kaiser)	470	102	368	98,36	21,30	77,02

Considerando il prodotto più importante, il grano, noi abbiamo che, per il Rieti, la cernita in peso (Kaiser) rappresenterebbe, in confronto a quella in volume (Marot), un maggior prodotto dell' 11,5 %, con un errore minimo possibile di 0,5.

Sarebbe ora molto interessante ed utile confermare questo risultato relativo ai limiti dell'esperienza, con altre prove su basi più estese; e dall'analisi di una serie completa ed omogenea di dati sicuri, poter dedurre da una parte le eventuali correlazioni per il frumento Rieti (1), dall'altra il rendimento pratico dei diversi trattamenti (2).

(1) Hedde, Landw. Versuchsstat., 1903. = Harper e Peter, Kentucky Agr. Exp. Stat., Bull. 113. = Rieth & Smith, Illinois Agr. Exp. Stat., Bull. 148.

(2) Fruwirth, Wiekann sich der Landwirt Pflanzzüchtung, Sortenvorsuche und Saatgutbau zu Nutze machen?, 44 e segg. Berlin, 1906. = Coupan, Machines des Récolte, 351 e segg. Paris.

Patologia. — *Sulla Leishmaniosi e sul suo modo di trasmissione.* Nota VI preliminare (1) del dott. Carlo Basile, presentata dal Socio B. Grassi.

Nelle mie Note precedenti (2) ho già dimostrato, che la pulce *serraticeps* trasmette la Leishmaniosi (3); ed ho sempre avanzato la ipotesi che anche la pulce *irritans* possa propagare questa malattia.

Recatomi recentemente a Bordonaro (Messina), per ragione dei miei studî, ebbi in quel paese notizia che un bambino era da qualche mese ammalato di Kala-Azar. Credo bene che questo sia il caso che dal medico locale dott. Micciancio è stato dichiarato all'Ufficio d'Igiene di Messina (4). L'abitazione dell'infermo è posta in località ove io, nell'ottobre 1910, potei constatare la presenza di cani con Leishmaniosi. La madre del bambino ha escluso, per diverse ragioni, che cimici abbiano potuto pungere il suo figliuolo; ha dichiarato però d'aver visto spesso nella sua abitazione cani appartenenti alle famiglie vicine. Dietro mia richiesta ha raccolto diverse volte, in giorni consecutivi, fra le masserizie a contatto del bambino, delle pulci.

Seguendo la tecnica di cui mi sono sempre giovato in queste ricerche, ogni pulce venne osservata al microscopio semplice per accertarne la specie, e subito da me dissezionata. Dall'intestino di ciascuna di esse, allestii un preparato per strisciamento, che fissai e colorai secondo il metodo di Giemsa. Le pulci furono tutte riconosciute *irritans*; una di esse, all'esame microscopico, rivelò nell'intestino la presenza di parassiti con plasma piriforme colorito in bleu pallido, con nucleo rotondeggiante, rosso violaceo e blefaroblasto, ora a punta ora a bastoncino. Queste forme sono identiche a quelle di Leishmania da me già descritte nella pulce *serraticeps*.

Un'altra osservazione a questa si aggiunge: studiando gli ectoparassiti del cane, ho notato che la pulce *irritans* è abbastanza frequente su di esso; in una serie recente di ricerche, da me fatte in collaborazione coi dottori La

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

(2) Rend. Acc. Lincei, 1910-1911.

(3) A proposito di una recente pubblicazione di Sangiorgi (Pathologica, Maggio 1911) ricordo che sin dal Nov. 1910 in una mia nota « Sulla Leishmaniosi del cane ecc. » ho studiato la sintomatologia, il decorso clinico e la trasmissione di quest'infezione spontanea o naturale del cane che da me per primo è stata segnalata in Italia. Sin d'allora per indicare la suddetta infezione spontanea, come appare dalle mie note, ho sempre scritto « Leishmaniosi », mentre in quei casi in cui ho dovuto accennare all'infezione sperimentale ho specificatamente scritto « Leishmaniosi sperimentale ».

(4) Vedi la rubrica « Notizie » di Malaria e Malattie dei paesi caldi, Aprile 1911.

Cava e Visentini, e che verranno fra giorni pubblicate, noi abbiamo notato, in una famiglia di un bambino ammalato di Kala-Azar, la presenza di una cagna con Leishmaniosi; su questa cagna la percentuale delle pulci appartenenti alla specie *irritans*, come sarà specificato, era notevolissima, e, fra le molte osservate, in una abbiamo anche rinvenuto abbondanti Leishmanie.

Queste ricerche confermano che anche la pulce *irritans* deve essere considerata come agente trasmissore dei parassiti di Leishman dal cane all'uomo, dall'uomo al cane, dall'uomo all'uomo, dal cane al cane.

Riservandomi lo studio dell'epidemiologia della Leishmaniosi (umana e canina), non solo in rapporto alle condizioni climatiche ma anche in rapporto alle relazioni che passano fra la infezione nell'uomo e la infezione nel cane, io qui rendo noto che ho iniziato degli esperimenti per stabilire il periodo del l'incubazione della malattia e per determinare se le pulci possano in tutte le stagioni inoculare il parassita; in altri termini quindi, se il ciclo evolutivo di esso parassita nelle pulci sia o no in rapporto alle condizioni di ambiente (temperatura).

Ho già pubblicato che pulci *serraticeps* ed *irritans* provenienti, dal dicembre in poi, da Bordonaro e passate subito, in Roma, su cani di un mese di età han determinato in questi una Leishmaniosi, che li ha condotti a morte dopo circa tre mesi e i cui primi sintomi si son manifestati circa un mese prima della morte. Oggi rendo noto che il 15 e 21 marzo 1911, su due cani nati in laboratorio il 17 febbraio 1911, posi delle pulci *serraticeps* e *irritans* provenienti da Bordonaro. Un cagnolino dello stesso parto fu tenuto per controllo. L'esperimento fu condotto con le stesse norme e nelle stesse condizioni di ambiente in cui si era svolto l'esperimento precedente.

I cagnolini su cui erano state poste le pulci non presentarono nulla di notevole sino ai primi di maggio; fu in questa epoca che cominciarono a dimagrire e a mostrarsi meno vispi. Il 25 maggio, in uno di essi eseguii la disarticolazione tibio-femorale e la puntura epatica; nei preparati per strisciamento del midollo e del succo epatico, non ho potuto rinvenire i parassiti. L'8 giugno il cagnolino su cui non erano stati eseguiti atti operativi (a scopo diagnostico) morì; il 12 giugno morì l'altro che, come ho già detto, era stato sottoposto alla disarticolazione della gamba ad alla puntura del fegato. All'autopsia il fegato in ambedue si mostrò pallido, la milza rosso-scura, come pure il midollo; le Leishmanie furono rinvenute in varia quantità nei varî organi. Il cane di controllo, grasso e vispo, fu ucciso, e, come era da attendersi, lo studio microscopico degli organi dètte reperto negativo.

Dai risultati finora ottenuti posso desumere che le pulci raccolte a Bordonaro dal dicembre al marzo riescono infettanti (gli esperimenti in corso e quelli che sto per iniziare ci daranno i dati per l'infezione negli altri mesi).

Aggiungo che il parassita fu trovato negli organi (milza, midollo, fegato) dei cagnolini in esperimento pochi giorni prima della loro morte, ossia dopo circa tre mesi da che le pulci infette erano state passate su essi. Noto anche che, all'autopsia di tutti i cagnolini infetti, ho potuto notare un'attiva moltiplicazione del parassita nel fegato; su ciò tornerò in altra Nota.

Data la difficoltà di poter avere a disposizione succo splenico di ammalato di Kala-Azar, con abbondanti parassiti, per potere studiare sperimentalmente la vitalità di questi in varî insetti ematogafi, ho iniziato una serie di esperimenti (1) tentando di giovarmi a tale scopo dei parassiti di Leishman provenienti da culture. Scelsi dei tubi di cultura con abbondanti Leishmanie di origine umana (2) e canina (3). In alcuni di essi tubi misi delle pulci *serraticeps* ed *irritans*; in altri, delle cimici.

Da 6 a 40 ore dopo l'inizio dell'esperimento, che fu più volte ripetuto, gli insetti posti nei tubi con culture, morirono tutti, mentre di quelli posti in tubi di controllo (nei quali non fu messo alcun materiale), tenuti, come i precedenti, a 22°, ne morì solo una minima parte. La morte degli insetti dovè quindi dipendere, almeno in questi miei esperimenti, dall'ambiente nel quale essi si trovavano; giacchè quelli che raggiungevano le parti alte del tubo e si annidavano nel tappo, vivevano più a lungo.

Nel tubo digerente di tutti gli insetti in esperimento fu eseguita la ricerca del mezzo culturale; solo in poche pulci (morenti o morte) potei vedere qualche rarissima forma culturale di Leishmania.

(1) Questi miei esperimenti, qui dettagliatamente esposti, sono stati fatti ripetute volte dal 28 marzo al 30 aprile 1911. Allora, avendo saputo dal Gabbi, che nel suo laboratorio il Franchini si occupava dello stesso argomento, prima di comunicarli decisi attendere la Nota del Franchini stesso. Infatti nel maggio si pubblicò il numero di marzo di *Malaria e Malattie dei paesi caldi*, in cui il Franchini, con la data dell'8 aprile 1911, scrisse: « L'esame di numerosi preparati del contenuto del tubo digerente di *pulex irritans* e *serraticeps*, messe a succhiare nei tubi con colonie della Leishmania umana, ha dato risultati completamente negativi in riguardo alla vitalità e sviluppo di quest'ultima ». Poichè egli aggiunse: « Gli studî continuano », ho deciso nuovamente di attendere la Nota definitiva ed in esteso. Invece nei primi di giugno si pubblicò il numero di aprile del suddetto periodico in cui, nella rubrica « Notizie », è annunciato che « il Franchini, proseguendo i suoi studî sullo sviluppo della Leishmania, ha veduto che essa, come non si riproduce nella *pulex serraticeps* ed *irritans*, così non sembra vivere e svilupparsi nell'intestino del *cimex lectularius*, nè nel *pediculus capitis* ». Credo bene perciò comunicare adesso i miei esperimenti.

(2) Culture di Leishmaniosi umana mi furono gentilmente inviate dal Mesnil e dal Nicolle. Altre ne furono messe a mia disposizione dal Visentini.

(3) Le culture di Leishmaniosi canina furono da me e da Visentini ottenute dall'innesto, su mezzo Novy-Neal-Nicolle, di succo splenico, di un cane con Leishmaniosi. Ricordo che questo cane era stato da me infettato, per via naturale, mediante puntura di pulci (*serraticeps* ed *irritans*) provenienti da Bordonaro (Messina).

Questo risultato mi fece pensare che gli insetti in esperimento avean potuto infiggere il loro rostro nella parte solida del mezzo culturale, sulla cui superficie accidentalmente, per la manipolazione dei tubi, si trovava qualche parassita: ma che certamente non avevan potuto succhiare il liquido di condensazione ove, come è noto, si sviluppano principalmente in gran quantità i parassiti del Kala-Azar (1).

Eseguii perciò ricerche mettendo pulci e cimici a contatto con soluzioni acquose, saline e zuccherine, colorate al bleu di metilene: ma non potei mai riscontrare questo liquido colorato nel loro intestino. Per togliere il dubbio che questi risultati negativi fossero potuti dipendere dall'uso del bleu di metilene, posi le soluzioni di questo colore su pezzettini di mela, ed ho potuto solo allora ottenere, con osservazioni fatte in varie ore, che circa il 60 % degli insetti in esperimento presentassero nel loro intestino il suddetto colore.

Così dal complesso di questi miei esperimenti sembra lecito dedurre che i suddetti risultati (negativi o quasi), ottenuti mettendo le pulci e le cimici a succhiare forme culturali di Leishmania, debbono trovar la spiegazione nelle particolari condizioni anatomiche dell'apparato succhiatore di questi insetti. Non essendo riuscito adunque nel modo sopra esposto ad infettare con numerose forme culturali di Leishmania (provenienti dall'uomo e dal cane) le pulci (*serraticeps ed irritans*) e le cimici, volli spargere gran quantità di liquido di condensazione delle culture su pezzetti di mela; in questo modo mi fu più facile vedere, specialmente nell'intestino delle pulci, forme isolate e rare di Leishmania nei diversi stadi evolutivi; ma questi parassiti presentavano una degenerazione tanto più avanzata per quanto maggior tempo era passato dall'inizio dell'esperimento. Questa degenerazione dovrebbe esser stata cagionata da sostanze contenute nella mela; infatti, ponendo sterilmente dei pezzettini di questo frutto nel liquido di condensazione delle culture, i parassiti, che erano abbondanti, dopo 3-5 giorni scomparvero.

Restava ancora un'altra via da seguire: mescolare il liquido di condensazione delle culture al succo splenico (2) o al sangue; ma anche in questi esperimenti, pur avendo notata la presenza di elementi splenici nel tubo digerente delle pulci, ebbi risultato negativo per la vitalità dei parassiti che riscontrai anche qui rari e in via di degenerazione. L'osservazione microscopica fatta sul sangue e sul succo splenico addizionati della parte liquida

(1) Nei vari passaggi da me ottenuti dalle culture di Leishmaniosi (umana e canina) ho rinvenuto i parassiti solamente nel liquido di condensazione. Le ricerche di Jemma e quelle recenti di Franchini attestano che i parassiti del Kala-Azar possono però anche svilupparsi sulla superficie dell'agar.

(2) Per ottenere il succo splenico per questi esperimenti ho viviseziouato cani neonati e sicuramente non affetti da Leishmaniosi come lo dimostrarono i preparati per strisciamento della milza, del midollo e del fegato.

del mezzo culturale, mi mostrò che le forme culturali di Leishmania, messe direttamente a contatto col sangue o col succo splenico a temperatura ambiente non tardano a presentare caratteri degenerativi; ciò fa pensare che le suddette forme di Leishmania quando vennero succhiate dalle pulci assieme al succo splenico se non erano già morte, certamente non erano più vitali.

Anche a me come al Franchini gli esperimenti colla Leishmania umana proveniente da culture « han dato risultati negativi in riguardo alla vitalità e sviluppo di quest'ultima » nel tubo digerente di *pulex serraticeps* e *irritans* e di *Cimex lectularius*. È giusto concludere che coi metodi sin ora seguiti non si riesce ad infettare i suddetti insetti colle culture di Leishmania umana. D'altro canto però bisogna anche notare che, contrariamente a quanto può sembrare al lettore, *nè gli esperimenti del Franchini nè i miei permettono alcuna illazione riguardo alla capacità o meno delle pulci e delle cimici a trasmettere la Leishmaniosi, perchè del pari negativi riescono gli esperimenti riguardo alla vitalità e sviluppo delle forme culturali di Leishmania, di origine canina, nella pulce serraticeps la quale indiscutibilmente si infetta delle Leishmanie (che succhia direttamente dal cane) ed è capace di trasmetterle.*

Cade così l'ipotesi che le forme culturali di Leishmania umana si comportino riguardo alle pulci in modo differente delle forme culturali di Leishmania canina. Fin'ora quindi tutto concorre a confermare che non vi è differenza tra la Leishmania umana e la canina, e che essa viene trasmessa sia dalla pulce *serraticeps* sia dall' *irritans*.

E. M.